

**Über die Umsetzung von Olefinen
mit Palladiumchlorid**

**Orientierende Versuche
zur Umsetzung von Acetylen-Verbindungen
mit Palladiumchlorid**

Jakob Kratzer

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÜBER DIE UMSETZUNG VON OLEFINEN MIT PALLADIUMCHLORID
ORIENTIERENDE VERSUCHE ZUR UMSETZUNG VON ACETYLENVERBINDUNGEN
MIT PALLADIUMCHLORID

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Jakob Kratzer
aus
München

1960



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. R. Hüttel
2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 30. NOV. 1960

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Meinen Eltern

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit vom Januar 1959 bis Mai 1960 durchgeführt.

Herzlichen Dank schulde ich meinem geschätzten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. R. Hüttel,

für die bereitwillig gewährte Förderung und freundliche Unterstützung meiner Arbeit.

Dem Direktor unseres Institutes,

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen,

möchte ich für das Interesse an meinem Studium und an meiner Arbeit danken.

Dem Consortium für elektrochemische Industrie GmbH., München, insbesondere seinem Leiter, Herrn Dr. J. Smidt, danken wir für die kostenlose Überlassung von Chemikalien und dafür, dass ich in seinem Laboratorium die gaschromatographischen Arbeiten ausführen durfte.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
EINLEITUNG	1
<u>THEORETISCHER TEIL</u>	2
A. <u>Versuchsergebnisse</u>	2
I. Umsetzungen mit Isobuten, Methallylchlorid und 1-Chlor-2-methylpropen-1	2
II. Umsetzungen mit Allylchlorid, 1-Chlorpropen-1 und Propen ..	5
III. Umsetzungen mit Diisobuten und Triisobuten	6
IV. Umsetzungen mit 3,3-Dimethylbuten-1, n-Penten-1 und n-Hexen-1	7
V. Umsetzungen mit Cyclohexen und 1-Methylcyclohexen-1	7
VI. Ein Allyl-Palladiumjodid-Komplex	7
VII. Übersicht der bei der "Durchreaktion" entstandenen Produkte ..	8
VIII. Übersicht der isolierten Komplexe	9
B. <u>Deutung der Versuchsergebnisse</u>	10
I. Bildung und Struktur der Olefinkomplexe	10
II. Diskussion verschiedener Reaktionsmöglichkeiten von Olefinen und Palladiumchlorid	12
1. Über die Olefinkomplexe I und II zu Aldehyden	12
2. Über eine oder mehrere unbekannte Zwischenstufen zu Ketonen	15
3. Über Olefinkomplexe I und II zu cyclischen 1,3-Dienen ..	16
III. Zusammenfassung	19
<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	21
I. Versuche mit Allylchlorid	21
II. Versuche mit 1-Chlorpropen-1	23
III. Versuche mit Propen	24
IV. Versuche mit 1-Chlor-2-methylpropen-1	24

	Seite
V. Versuche mit Methallylchlorid	25
VI. Versuche mit Isobuten	30
VII. Thermische Zersetzung der C ₄ -Komplexe und gaschromato- graphische Analyse der entstandenen Produkte	31
VIII. Quantitative Analyse des bei der hydrolytischen Zersetzung des Isobutenkomplexes II entstandenen Isobutens	33
IX. Umsetzung von Allylalkohol mit Palladiumjodid	34
X. Versuche mit Diisobuten	34
XI. Versuche mit Triisobuten	36
XII. Versuche mit tert. Butyläthylen	37
XIII. Versuche mit Cyclohexen	37
XIV. Versuche mit 1-Methylcyclohexen-1	38
XV. Versuche mit n-Penten-1 und n-Hexen-1	40
XVI. Analysen der Komplexe	41

Anhang

Orientierende Versuche zur Umsetzung von Acetylenverbindungen mit Palladiumchlorid	42
I. Phenylacetylen	47
II. Methylacetylen	49
III. Acetylen	50
Literaturverzeichnis	54

EINLEITUNG

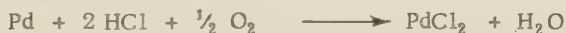
Das Consortium für elektrochemische Industrie GmbH., München, hat ein katalytisches Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd aus Äthylen mit Hilfe von Palladiumchlorid entwickelt ¹⁾. Schon F.C. Phillips ²⁾ hatte 1894 erkannt, dass Palladiumchlorid durch Äthylen zu Palladium reduziert wird; er hat jedoch die entstandenen organischen Produkte nicht untersucht. Auch viele andere Olefine reagieren mit Palladiumchlorid unter Bildung von Carbonylverbindungen.

J. Smidt und Mitarbeiter ³⁾ konnten ihr Verfahren zu einem katalytischen gestalten, indem sie an die Carbonylbildung eine Metallreoxydation anschlossen:

1) Carbonylbildung



2) Regeneration des PdCl₂



Die Sauerstoffübertragung bei der Metalloxydation wird von Cu(II)- oder Fe(III)-Ionen übernommen, deren Reduktionsprodukte durch Sauerstoff oxydiert werden. Auf diese Weise ist ein kontinuierlicher Ablauf gegeben.

Uns interessierte nur die erste Stufe, die Oxydation von Olefin zur Carbonylverbindung. Um sie zu studieren, haben wir die Umsetzung mit verschiedenen Olefinen unter mannigfachen Bedingungen durchgeführt:

1) als "Durchreaktion": Das Olefin wurde mit Palladiumchloridlösung im molaren Verhältnis solange geschüttelt oder erwärmt, bis alles Palladiumchlorid reduziert war und die Carbonylverbindung isoliert werden konnte.

2) Bei möglichst langsam ablaufender Reaktion sollten eventuelle Zwischenstufen abgefangen werden.

Als Lösungsmittel wurde, abweichend von J. Smidt und Mitarbeitern ³⁾, 50proz. wässrige Essigsäure verwendet, weil darin sowohl die Löslichkeit des Olefins als auch die von Palladiumchlorid erhöht ist.

Im folgenden wird zunächst ein Überblick der Versuchsergebnisse gegeben und dann eine Deutung unter einheitlichen Gesichtspunkten vorgeschlagen.

THEORETISCHER TEIL

A. Versuchsergebnisse

I. Umsetzungen mit Isobuten, Methallylchlorid und 1-Chlor-2-methylpropen-1

Beim Einleiten von Isobuten in eine essigsäure Palladiumchloridlösung bei 40° entstehen 40% α -Methyl-acrolein und 15% Isobutyraldehyd ³⁾, was wir bestätigen können.

Lässt man diese Reaktion langsam bei Raumtemperatur ablaufen, so kann man zwei neue Verbindungen isolieren: Eine amorphe, rotbraune und eine gelbe kristallisierte. Beide Komplexe enthalten Palladium und Chlor. Der rotbraune Komplex hat die Zusammensetzung $(C_4H_8PdCl_2)_n$.

Wir wollen diesem Komplex typ die Bezeichnung Olefinkomplex I und dem gelben den Namen Olefinkomplex II geben. Auch die Benennung brauner und gelber Komplexe tritt auf, sie soll jedoch keine genauen Aussagen über die Farbe machen, sondern dient lediglich der Klassifizierung.

Mit zunehmender Salzsäurekonzentration ist die Bildung der beiden Komplexe deutlich verlangsamt. Offensichtlich ist dies die Folge eines Gleichgewichts



das bei den entsprechenden Platin-Olefin-Komplexen von M. S. Kharasch ⁶⁾ nachgewiesen wurde. Kharasch ⁴⁾ hat Palladium-Olefin-Komplexe des Typs I bereits erhalten, als er Äthylen, Isobuten, Styrol oder Cyclohexen auf den Palladiumchlorid-Komplex des Benzonitrils $(C_6H_5C \equiv N)_2PdCl_2$, in Benzol einwirken liess. Er beschreibt sie als gelbe bis braune, zersetzliche, fast unlösliche Substanzen. Schon früher hatten I. L. Kondakov, F. Balas und L. Vit ⁵⁾ aus Trimethyläthylen und Palladiumchlorid einen entsprechenden Komplex I erhalten. Kharasch versuchte, das Molekulargewicht des Styrolkomplexes zu bestimmen, und fand $n = 1,6$. Auf Grund der Analogie zu den entsprechenden Platinkomplexen, deren Molekulargewicht genau bestimmt werden kann ⁶⁾, zieht Kharasch auch bei diesen Komplexen eine dimere Formulierung vor.

Die Schwerlöslichkeit des Isobuten-Komplexes I in org. Lösungsmitteln machte physikalische Untersuchungen in Lösung unmöglich. Nur in warmem Benzol löst sich eine kleine Menge, die mit Petroläther wieder ausgefällt werden kann. Die Verbindung zersetzt sich sehr schnell an der Luft, so dass es schwierig ist, stimmende Analysen zu erhalten. Dazu kommen die Schwierigkeiten der

Palladium- und Chloranalyse [†]), für die die üblichen Methoden versagen. Unsere Analysenmethoden sind im experimentellen Teil beschrieben. Der braune Isobuten-Komplex hat, wie die übrigen Olefinkomplexe I, keinen Schmelzpunkt. Beim Erwärmen zersetzt er sich langsam, so dass man nur den Punkt angeben kann, bei dem die Verbindung durch ausgeschiedenes Palladium schwarz gefärbt wird, im vorliegenden Fall bei 180-190°. Im Gegensatz zu von anderen Olefinen abgeleiteten Komplexen I haben wir hier kein brauchbares IR-Spektrum erhalten können.

In Ammoniak kann man den Isobuten-Komplex I lösen und mit Salzsäure wieder ausfällen. Jedoch ist dieses Verhalten zur Reinigung nicht brauchbar, da er sich in wässriger Lösung langsam in den bereits erwähnten gelben Komplex und weiter zu Methyl-acrolein und Isobutyraldehyd umsetzt. Beschleunigt wird dieser Vorgang durch Alkali. In salzsaurer Aufschlämmung dagegen zersetzt sich der braune Isobuten-Komplex auch beim Erhitzen nicht. Das oben erwähnte Bildungsgleichgewicht liegt bei den Palladium-Komplexen stärker auf der rechten Seite als bei denen des Platins, denn Kharasch ⁶) ist es unter ähnlichen Bedingungen gelungen, Platinkomplexe in die Ausgangssubstanzen zu zerlegen.

Die thermische Zersetzung des Isobuten-Komplexes I liefert zu rund 40% Methylchlorid, zu 10% 1-Chlor-2-methylpropen-1 und ausserdem Chlorwasserstoff. Die Gaschromatographie zeigte 30% und 10% zweier nicht identifizierter Verbindungen an.

Der gelbe Komplex hat die Summenformel $(C_4H_7PdCl)_n$, leitet sich also vom braunen durch Verlust von HCl ab. Nach Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ist er dimer; $n = 2$. Sein Dipolmoment in Benzol beträgt $2,22 \pm 0,04$ D.

Dieser Isobutenkomplex II ist in einigen org. Lösungsmitteln löslich. Er schmilzt bei 164° (Zers.) unter Schwarzfärbung durch ausgeschiedenes Palladium. An der Luft ist er beständiger als der Isobutenkomplex I.

Die thermische Zersetzung dieses gelben Isobutenkomplexes liefert 96% Methylchlorid, 1,7% Isobuten und etwas Chlorwasserstoff (gaschromatographische Analyse).

Bei der durch Alkali beschleunigten Hydrolyse erhält man rund 25% Carbonylverbindung und 50% Isobuten. In 0,1n Salzsäure zersetzt sich der Komplex nicht.

[†]) Der Leiter des analytischen Labors des Max-Planck-Instituts für Kohleforschung, Mülheim (Ruhr), A. Bernhardt, hat es abgelehnt, Chlor bzw. Palladium bei gleichzeitiger Anwesenheit analytisch zu bestimmen.

Der gelbe Isobutenkomplex liefert in Chloroform mit Jod beim schwachen Erwärmen unter Palladiumausscheidung Methallyljodid. Mit Benzoylchlorid in der Hitze entsteht ein braunes Harz; in der Kälte erhielten wir überraschenderweise den Isobutenkomplex I. Er kann nur durch HCl-Anlagerung gebildet worden sein, das durch etwas Feuchtigkeit aus Benzoylchlorid entstanden war. Löst man den Isobutenkomplex II in abs. ätherischer Salzsäure und lässt über Nacht stehen, so kann man quantitativ den Isobutenkomplex I isolieren. Diese beiden Komplexe stehen also in einem mobilen Gleichgewicht:

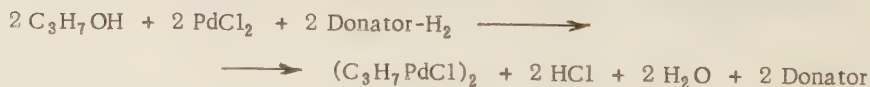


Die Tatsache, dass in Salzsäure die Carbonylbildung zurückgedrängt wird, lässt sich als Hinweis auf eine Beteiligung dieses Gleichgewichtes in dieser Reaktion deuten.

Methallylchlorid liefert bei der Durchreaktion die gleichen Carbonylverbindungen wie Isobuten. Bei Raumtemperatur kann man die gleichen Komplexe isolieren wie aus Isobuten. Nach mehreren Versuchen ist es uns gelungen, aus Methallylchlorid entweder den gelben Komplex in 65% Ausbeute oder den braunen in 20% Ausbeute zu gewinnen. Im Gegensatz zu Isobuten fällt hier kein Palladium aus. Das flüssige Methallylchlorid lässt sich rascher zur Reaktion bringen als das gasförmige Isobuten (lange Einleitzeit). Bei der Umsetzung mit Methallylchlorid beobachtet man zuerst die Bildung des braunen Komplexes, der beim Erhitzen auf 90° langsam in den gelben übergeht. Man kann die einzelnen Stufen gut abfangen und die Verbindungen nahezu rein gewinnen. Erst nach langer Zeit, oder wenn man auf Siedetemperatur erhitzt, fällt Palladium aus. In 20proz. Salzsäure findet auch beim Kochen nahezu keine Reaktion statt.

Die Identität der braunen Komplexe aus Isobuten und Methallylchlorid wurde durch die Analyse sowie thermische und hydrolytische Zersetzung bestätigt. Bei den gelben Komplexen kann ausserdem noch der Vergleich der IR-Spektren zum Identitätsbeweis herangezogen werden.

Überraschend ist, dass beim Methallylchlorid in essigsaurer Lösung als erster Schritt das Chlor in Allylstellung reduktiv entfernt wird und sich erst dann der braune Komplex bildet. Die reduktive Entfernung des Chlors erfolgt nicht zu Lasten des Palladiumchlorids, wie aus dem Fehlen einer Palladiumausscheidung hervorgeht. Man muss vielmehr eine Redoxreaktion beim org. Reaktionspartner annehmen, ähnlich wie J. Smidt und Mitarbeiter ⁷⁾ dies für den Übergang von Allylalkohol in den zugehörigen gelben Komplex nachgewiesen haben:



Im vorstehenden Fall wurden die Dehydrierungsprodukte des Allylalkohols erhalten. In unserem Fall war wegen der wesentlich unübersichtlicheren Reaktionsverhältnisse ein exakter Nachweis solcher Dehydrierungsprodukte nicht durchführbar.

Bei der Umsetzung von Methallylchlorid mit Na_2PdCl_4 in abs. Methanol erhielten wir sehr wenig eines braunen Komplexes, in dem das org. gebundene Chlor erhalten war: $(\text{C}_4\text{H}_7\text{ClPdCl}_2)_2$. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 165-175°. Sonst zeigt er die bereits beschriebenen Eigenschaften der Olefinkomplexe I.

Bei der Durchreaktion von 1-Chlor-2-methylpropen-1 erhielten wir 30% α -Methyl-acrolein und 15% Isobutyraldehyd. Beim Zusammengeben der Reaktionspartner ohne Erwärmen fiel zuerst ein Olefinkomplex I aus; nach fünf Minuten zeigte sich eine starke Palladiumausscheidung.

Der braune Komplex hat die Zusammensetzung $(\text{C}_4\text{H}_7\text{ClPdCl}_2)_2$. Seine Löslichkeit entspricht der des Isobuten-Komplexes I. Thermisch ist er etwas stabiler (Zers. P. 190-200°); die Produkte der thermischen Zersetzung waren laut gas-chromatographischer Analyse 58% Methallylchlorid, 15% 1-Chlor-2-methylpropen-1, ausserdem zwei nicht identifizierte Verbindungen (11% u. 15%). Die Hydrolyse liefert wieder α -Methyl-acrolein, Isobutyraldehyd, Palladium und Salzsäure. Das Chlor an der Doppelbindung wird bei der Bildung des Komplexes offenbar nicht entfernt; darauf führen wir die Tatsache zurück, dass ein Olefinkomplex II hier nicht isoliert werden konnte.

II. Umsetzungen mit Allylchlorid, 1-Chlorpropen-1 und Propen

Bei der Umsetzung von Allylchlorid mit siedender essigsaurer Palladiumchloridlösung entsteht in 65% Ausbeute Methylglyoxal. Bei Raumtemperatur kann man eine gelbe, kristallisierte Verbindung isolieren, die nach Molekulargewichtsbestimmung und Analyse die Summenformel $(\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ besitzt.

J. Smidt und Mitarbeiter haben den gleichen Komplex gefunden, als sie Allylalkohol und Palladiumchlorid ohne Lösungsmittel längere Zeit stehen liessen. Er zeigt in Benzol bei 20° ein Dipolmoment von $2,08 \pm 0,04$ D und ist diamagnetisch⁷⁾.

Die thermische Zersetzung liefert Allylchlorid; bei der Hydrolyse bilden sich Acrolein und Propen. Da angenommen werden muss, dass das oben bei der Durchreaktion erhaltene Methylglyoxal durch Weiteroxydation von Acrolein entstanden ist, haben wir Acrolein mit Palladiumchlorid bei Raumtemperatur umgesetzt, dabei aber nur polymeren Aldehyd erhalten. Dagegen konnten wir Methylglyoxal isolieren, als wir den Allylkomplex II mit Palladiumchlorid bei Siedetemperatur reagieren liessen. Ein Olefinkomplex I war beim Allylchlorid trotz vielen Suchens nicht fassbar, was übrigens auch für die anderen untersuchten C_3 -Verbindungen gilt.

Bei der Durchreaktion von 1-Chlorpropen-1 erhielten wir, im Gegensatz zu den Angaben von J. Smidt, der Aceton fand ³⁾, Methylglyoxal. Einen gelben Allylkomplex konnten wir wie beim 1-Chlor-2-methylpropen-1 nicht fassen.

Leitet man Propen in eine auf 40° erwärmte Palladiumchloridlösung, so fällt sofort Palladium aus und es entsteht Aceton. Dieses Ergebnis hat uns sehr überrascht, da bei der Umsetzung von Allylchlorid und 1-Chlorpropen-1 Methylglyoxal entstanden war. Trotz vielfacher Änderung der Versuchsbedingungen ist es uns nicht gelungen, einen Olefinkomplex oder auch nur Hinweise auf seine Existenz zu finden.

Setzt man Allylchlorid mit Na_2PdCl_4 in Methanol um, so entsteht ebenfalls Aceton. Ein Komplex konnte hierbei nicht isoliert werden. Die Reaktion verläuft also anders als mit Palladiumchlorid in saurer Lösung.

III. Umsetzungen mit Diisobuten und Triisobuten

Beim Schütteln von Diisobuten mit Palladiumchloridlösung bei Raumtemperatur erhält man den hellbraunen Komplex I der Summenformel $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{PdCl}_2)_n$; seine Löslichkeit ist in Benzol besser als die des Isobuten-Komplexes I. Erwärmt man kurz auf 80° und lässt einen Tag stehen, so kann man den Diisobutenkomplex II in 53% Ausbeute fassen. Er ist hellgelb, feinkristallin und hat die Summenformel $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{PdCl})_2$.

Kocht man den Ansatz tagelang unter Rückfluss, um die Durchreaktion zu erzwingen, so entsteht keine Carbonylverbindung, sondern wieder etwas Diisobuten. Der gelbe Diisobuten-Komplex ist in kochendem Wasser auch nach Tagen noch nicht ganz zersetzt; als Reaktionsprodukt ergibt sich nur Diisobuten. Im Bombenrohr bei 130° zeigt sich kein anderes Ergebnis.

Die thermische Zersetzung des Diisobuten-Komplexes II erbrachte 77% an org. destillierter Substanz. Nach gaschromatographischer Analyse und IR-Spektrum bestanden die flüchtigen Reaktionsprodukte zu 90% aus Diisobuten; daneben fanden wir Chlorwasserstoff, Palladium und etwas braunes Harz.

Bei der Reaktion von Diisobuten mit Na_2PdCl_4 in Aceton konnte weder ein Komplex noch eine andere neue Verbindung isoliert werden.

Triisobuten ist in essigsaurer Palladiumchloridlösung völlig unlöslich. Nur durch stundenlanges Schütteln konnten wir einen geringen Umsatz erzielen, wobei der Triisobuten-Komplex I (Summenformel $(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{PdCl}_2)_n$) und der Triisobuten-Komplex II $(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{PdCl})_2$ entstanden.

Bei der Durchreaktion unter Kochen entstand keine Carbonylverbindung,

IV. Umsetzungen mit 3,3-Dimethylbuten-1, n-Penten-1 und n-Hexen-1

Beim Zusammengeben von tert. Butyläthylen und Palladiumchloridlösung fällt augenblicklich Palladium aus.

Es entsteht Pinakolin (66%). Anzeichen für die Bildung von Komplexen liegen nicht vor.

n-Penten-1 liefert bei der Durchreaktion mit Palladiumchloridlösung keinen Aldehyd, sondern 80% Pentanon-2. Die Reaktion läuft unter sofortiger Palladiumausscheidung ab, ohne dass ein Komplex isoliert werden konnte.

Wie Penten-1 verhält sich Hexen-1, das 75% Hexanon-2 liefert.

Bei diesen Olefinen, die im Gegensatz zu tert. Butyläthylen die Allylstellung unbesetzt haben und sowohl einen Olefinkomplex I als auch II bilden könnten, liegen die gleichen Verhältnisse wie beim Propen vor. Der Reaktionsverlauf wird später erörtert.

V. Umsetzungen mit Cyclohexen u. 1-Methylcyclohexen-1

Schon durch Schütteln von Cyclohexen mit Palladiumchloridlösung bei Raumtemperatur entsteht in 60% Ausbeute Cyclohexanon. Wird die Reaktion nach 20 Minuten unterbrochen, so kann man einen braunen Komplex der Zusammensetzung $(C_6H_{10}PdCl_2)_n$ isolieren; aus der Lösung lässt sich mit Benzol ein gelber Komplex der Formel $(C_6H_9PdCl)_2$ ausschütteln. Beide zeigen ein ähnliches Verhalten wie die anderen Olefinkomplexe I und II.

Bei der Durchreaktion wurden neben Cyclohexanon noch in geringer Menge zwei org. Substanzen isoliert, nämlich nach gaschromatographischer Analyse Benzol (75%) und Cyclohexan (25%).

Die Durchreaktion von Methylcyclohexen mit Palladiumchloridlösung lieferte keine Carbonylverbindung, obwohl alles Palladiumchlorid zu Palladium reduziert und die Lösung farblos war. Zu 44% des Einsatzes erhielten wir eine Flüssigkeit, die im Gaschromatogramm als Gemisch von Toluol (80%) und Methylcyclohexan (20%) erkannt wurden.

VI. Ein Allyl-Palladiumjodid-Komplex

Wenn man Palladiumjodid, eine völlig unlösliche, schwarze Substanz, mit Allylalkohol acht Tage stehen lässt und jeden Tag kurz auf 40° erwärmt, erhält man einige Milligramm einer ockergelben Verbindung mit der Summenformel $(C_3H_5PdJ)_2$. Dieser Komplex stellt das Jodid-Analogon zu dem Allylkomplex II dar.

VII. Übersicht der bei der Durchreaktion entstandenen Produkte.
 (Verhältnis Olefin : PdCl₂ $\approx$ 1 : 1.
 Dauer bis zum Verschwinden der Palladiumchlorid-Farbe)

Alken	Temp. °C	Zeit	Produkte	Ausbeute %
Isobuten	100	1 Stde.	Isobutyraldehyd α -Methyl-acrolein	15 40 ³⁾
Methallylchlorid	100	2 Stdn.	Isobutyraldehyd α -Methyl-acrolein	15 40
1-Chlor-2-methylpropen-1	100	2 Stdn.	Isobutyraldehyd α -Methyl-acrolein	15 30
Allylchlorid	100	2 Stdn.	Methylglyoxal	65 ⁺)
1-Chlorpropen-1	100	1 Stde.	Methylglyoxal	30
Propen	25	30 Min.	Aceton	90 ³⁾
Diisobuten	100	4 Tage	Diisobuten Komplex II Harz	50 20
Triisobuten	100	5 Tage	Triisobuten, Harz Komplex I und II	-
3,3-Dimethylbuten-1	25	15 Min.	Pinakolin	66
n-Penten-1	25	4 Stdn.	Pentanon-2	80
n-Hexen-1	25	6 Stdn.	Hexanon-2	75
Cyclohexen	25	2 Stdn.	Cyclohexanon	65
Methylcyclohexen	25	6 Stdn.	Toluol Methylcyclohexan	36 9

⁺) Überschuss von Palladiumchlorid

VIII. Übersicht der isolierten Olefinkomplexe

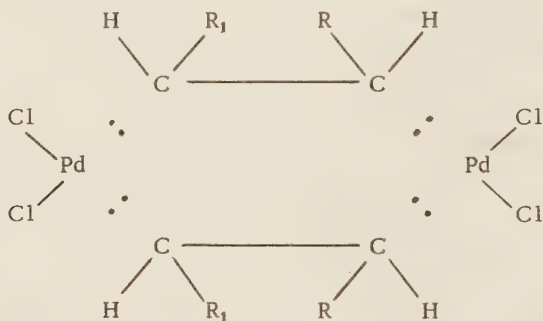
Alken	Olefinkomplex I	Olefinkomplex II
Isobuten	+	+
Methallylchlorid	+	+
1-Chlor-2-methylpropen-1	+	-
Allylchlorid	-	+
1-Chlorpropen-1	-	-
Propen	-	-
Diisobuten	+	+
Triisobuten	+	+
3,3-Dimethylbuten-1	-	-
n-Penten-1	-	-
n-Hexen-1	-	-
Cyclohexen	+	+
Methylcyclohexen	+	+

Alle aufgeführten Komplexe liefern bei der hydrolytischen Zersetzung die gleichen Produkte wie die Ausgangssubstanzen bei der Durchreaktion. Aus den Isobuten-Komplexen I und II entsteht ausserdem noch Isobuten. Eine Ausnahme bildet der Allylkomplex II, der bei der hydrolytischen Zersetzung Acrolein und Propen anstatt Methylglyoxal liefert ⁸⁾. Über die Cyclohexenkomplexe siehe Seite 16!

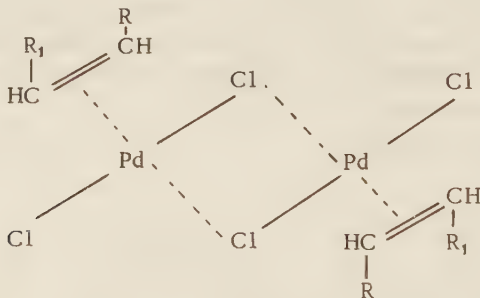
B. Deutung der Versuchsergebnisse

I. Bildung und Struktur der Olefinkomplexe

Aus der Übersicht ist zu ersehen, dass bei C_3 -Kohlenwasserstoffen ein Komplex I nicht zu fassen war. Die Stabilität reicht in wässrigen Lösungen nicht zur Isolierung aus. Den Komplex $(C_2H_4PdCl_2)_n$ konnte Kharasch ⁴⁾ in nichtwässrigem Milieu darstellen, er zerfiel in Wasser sofort unter Palladiumausscheidung. Da also die C_2 - und auch die C_4 -Komplexe bekannt sind, ist auch eine intermediäre Bildung von braunen Komplexen aus C_3 -Olefinen anzunehmen. Kharasch ⁴⁾ gibt diesen Komplexen folgende Struktur:



Für die entsprechenden Platin-Komplexe, die übrigens im Falle des Äthylens durch heisses Wasser auch in Acetaldehyd und Platin zerlegt werden, hat sich in neuerer Zeit eine andere Formel durchgesetzt ²⁷⁾, so dass man in Analogie die folgende Formel für die Palladium-Komplexe I in Betracht ziehen muss:



Auch die Komplexe I der höheren Olefine konnten nicht immer gefasst werden, z.B. beim 3,3-Dimethylbuten-1, n-Penten-1 und n-Hexen-1. Die Möglichkeit die braunen Komplexe zu fassen, wird durch die Gleichgewichte



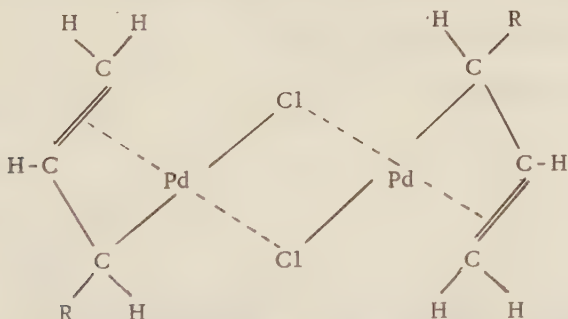
durch die Löslichkeit der Komplexe und die Geschwindigkeit konkurrierender Reaktionen gegeben.

Die Olefinkomplexe II stellen etwas stabilere Substanzen dar. Sie können sich nur bei unbesetzter Allylstellung bilden, was für eine Lokalisierung des PdCl-Restes nach Entfernung von einem Wasserstoff an diesem Kohlenstoffatom spricht. Die Unlöslichkeit in Wasser und das Fehlen der Doppelbindungsbanden im IR-Spektrum schliessen ein Allyl-Anion aus. Diese Annahme wird an späterer Stelle noch untermauert.

Beim Diisobutenkomplex I und II, mit ihren verhältnismässig umfangreichen org. Resten, ist es uns gelungen, brauchbare IR-Spektren anzufertigen. Die C=C-Doppelbindungsbanden des Diisobutens bei 890 und 1650 cm⁻¹ sind in beiden Komplexen fast völlig verschwunden.

I. Chatt und L.A. Duncanson²⁸⁾ fanden in den IR-Spektren von Äthylen- und Propylen-Platinchlorid-Komplexen die Doppelbindungsbanden stark abgeschwächt und etwas verschoben. Sie schlossen, dass die Doppelbindung "zu rund 1/3" durch die Komplexbildung beansprucht wird.

Wir schlagen für den Komplextyp II folgende Struktur vor:



Die Möglichkeit einer Allylmesomerie in dieser Struktur wäre denkbar. Sie setzt nach den Überlegungen von M. Bechter voraus, dass die Ebene der Allylreste senkrecht zur Bindungsebene der Palladium-Atome steht.

In neuester Zeit haben R.F. Heck und D.S. Breslow⁹⁾ im Falle des Allyl-Kobalt-Tricarbonyl-Komplexes ebenfalls eine Allylmesomerie diskutiert, obwohl das kernmagnetische Resonanzspektrum dieser Verbindung damit kaum zu vereinbaren sein dürfte. Wir neigen aus später zu erörternden Gründen (S. 15) dazu, dieser Allylmesomerie keine grosse Bedeutung zuzumessen.

Auffallend ist, dass sich beim 1-Chlorpropen-1 und 1-Chlor-2-methylpropen-1 der gelbe Komplex nicht isolieren liess. Vermutlich ist das Chlor an der Doppelbindung, das sich unter diesen Bedingungen nicht reduktiv entfernen lässt, dafür verantwortlich zu machen. Eine Methylgruppe in 2-Stellung mit ihrer elektronenliefernden Wirkung erhöht die Stabilität der Komplexe (Isobuten-, Di- und Triisobuten-Komplex II).

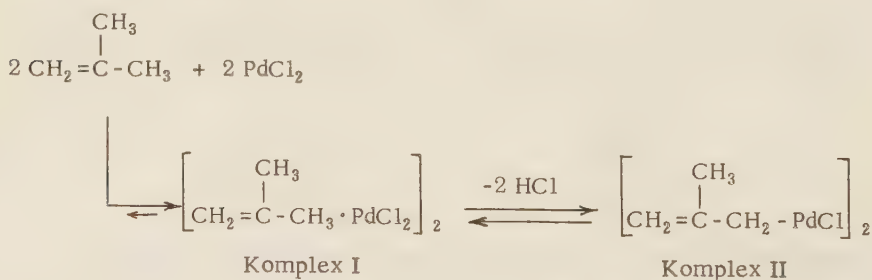
II. Diskussion verschiedener Reaktionsmöglichkeiten von Olefinen und Palladiumchlorid

1. Über die Olefinkomplexe I und II zu Aldehyden

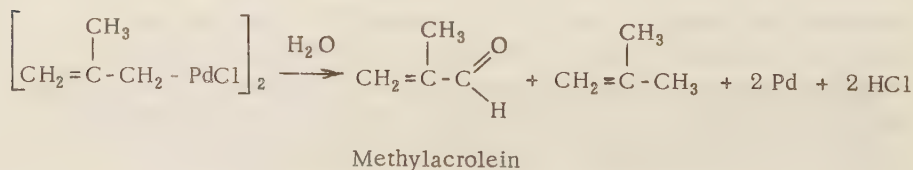
Der gelbe Methallylchlorid-Komplex konnte in 65% Ausbeute gefasst werden. Die Hydrolyse lieferte neben Isobuten α -Methyl-acrolein und Isobutyraldehyd, die gleichen Carbonylverbindungen wie die Durchreaktion. Bei der langsamen Durchreaktion kann man die einzelnen Stufen isolieren und erst nach der Bildung des Komplexes II beginnt Palladium auszufallen. In salzsaurer Lösung kann man die Durchreaktion nicht zu Ende führen, was auf das Gleichgewicht brauner-gelber Komplex zurückzuführen ist. Diese Beobachtungen veranlassen uns, die Olefinkomplexe I und II in diesen Fällen als Zwischenstufen der Carbonylbildung anzunehmen.

Der Reaktionsverlauf für Isobuten, Methallylchlorid und 1-Chlor-2-methylpropen-1 ist dann so zu formulieren (für Isobuten):

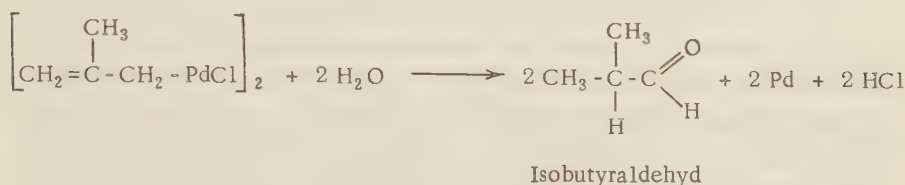
1) Bildung der Komplexe



2) Carbonylbildung

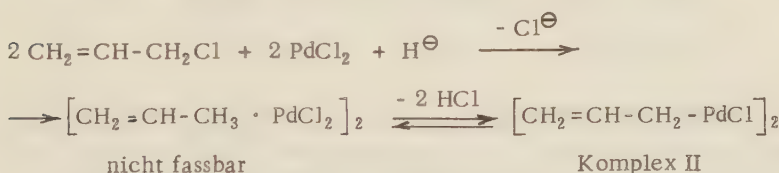


Nebenbei kann noch eine Oxydoreduktion im Allylrest ablaufen:

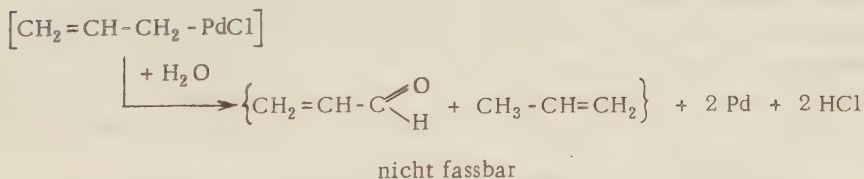


Den gleichen Reaktionsweg durchläuft das Allylchlorid und 1-Chlorpropen, allerdings mit einer kleinen Abwandlung: der gelbe Allylkomplex liefert bei der hydrolytischen Zersetzung Acrolein und Propen, bei der Durchreaktion aber entsteht Methylglyoxal. Bei der Reaktion des gelben Komplexes mit einer Palladiumchloridlösung bildet sich jedoch wieder Methylglyoxal, so dass wir auch hier annehmen können, dass die Durchreaktion über den Olefinkomplex verläuft; auch die hohe Komplexausbeute und die Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration weisen darauf hin. Einen braunen Komplex als nicht fassbare Zwischenstufe kann man nach den vorhin erörterten Befunden annehmen:

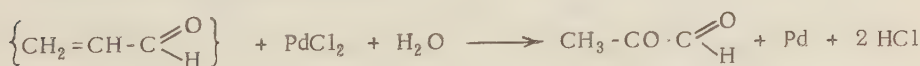
1) Bildung der Komplexe



2) Hydrolyse



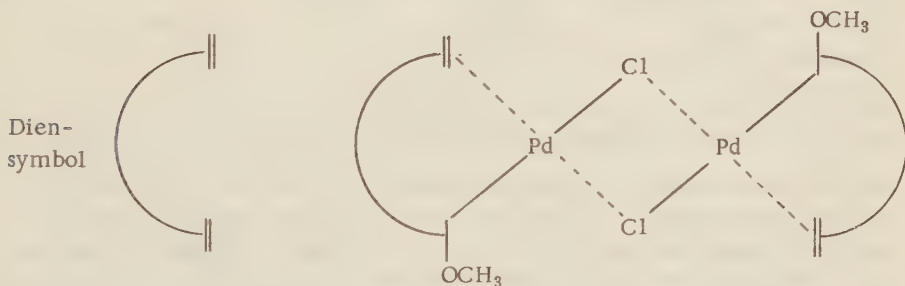
3) Weiteroxydation zum Endprodukt



Das Auftreten von Propen unter den formelmässigen Reaktionsprodukten bringt die Schwierigkeit mit sich, dass Propen bei der Durchreaktion sehr rasch Aceton liefern müsste.³⁾ Die Tatsache, dass dieses nicht gefunden wurde, zwingt zu der

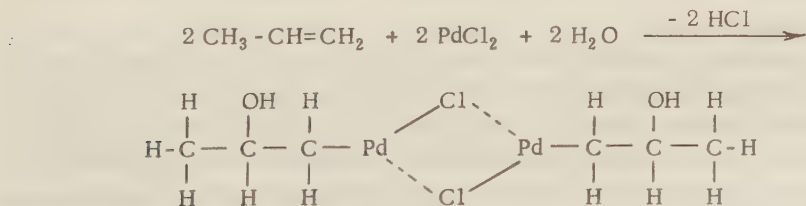
2. Über eine oder mehrere unbekannte Zwischenstufen zu Ketonen

Aus Propen konnten wir überraschenderweise keinen Olefinkomplex isolieren. Wir erhielten bei der Durchreaktion nicht Methylglyoxal, wie bei den anderen C_3 -Olefinen, wo die Reaktion über isolierbare Komplexe verläuft, sondern Aceton. Diese Ergebnisse deuten auf einen anderen Reaktionsverlauf hin. I. Chatt, L. M. Vallarino und L. M. Venanzi ¹⁰) liessen Cyclooctadien-1, 5 auf Na_2PdCl_4 in abs. Methanol mit Spuren Alkali einwirken und erhielten einen Komplex, bei dem sich an der Doppelbindung eine Methoxygruppe und der $PdCl$ -Rest befinden sollen:

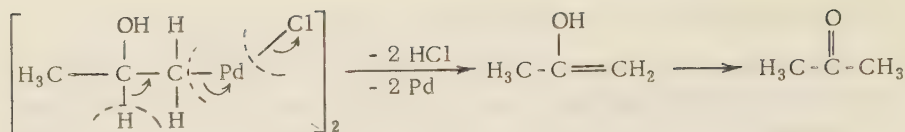


Dieses Beispiel zeigt, dass die Stabilisierung eines Pd-Komplexes durch Inanspruchnahme zweier Koordinationsstellen auch dann möglich ist, wenn eine Allylmesomerie im org. Rest ausgeschlossen ist.

Die Versuche von Chatt zeigen, dass auch ein direkter Angriff des Palladiumchlorids auf die Doppelbindung stattfinden kann. Beim Propen nehmen wir, da wir keine Olefinkomplexe I und II erhalten konnten, einen solchen Angriff unter Bildung einer Zwischenstufe an, die man - im Gegensatz zu den Versuchen von Chatt - nicht isolieren kann, weil hier das π -Elektronenpaar der zweiten Doppelbindung zur Stabilisierung des Komplexes fehlt:



Eine intramolekulare HCl -Abspaltung würde von diesem Komplex über das Enol zum Keton führen:



Dass der Angriff auf die Doppelbindung und nicht auf die Allylstellung stattfindet, zeigen die Reaktionsprodukte von n-Penten-1 und n-Hexen-1, nämlich Methylketone.

Aus 3,3-Dimethylbuten-1 entsteht Pinakolin in einer Reaktionszeit von rund 15 Minuten. Nur ein direkter Angriff auf die Doppelbindung kann hier vorliegen. Die Bildung eines Olefinkomplexes II ist hier nicht möglich, so dass die Reaktion nur in Richtung der Ketonbildung verlaufen kann.

Dass aus Isobuten kein Keton entstehen kann, ist klar. Warum bilden nun Allylchlorid und 1-Chlorpropen-1 kein Aceton?

Beim 1-Chlorpropen-1 bildet zweifelsohne das Chlor an der Doppelbindung, das sich nicht leicht entfernen lässt, die Ursache.

Beim Allylchlorid wird die Bildung des gelben Komplexes durch die Beweglichkeit des Chlors begünstigt, so dass der direkte Angriff auf die Doppelbindung unterbleibt. Lässt man jedoch Allylchlorid mit Na_2PdCl_4 in Methanol reagieren, unter Bedingungen, die zum OH/PdCl-Doppelbindungskomplex (Chatt) führen, so entsteht Aceton, ohne dass ein Komplex isoliert werden konnte. Dieser Befund unterstützt unsere Hypothese und zeigt, dass man unter entsprechenden Reaktionsbedingungen den Angriff auf die Doppelbindung lenken kann.

Die schnellere und einfachere Reaktion ist sicher der Angriff auf die Doppelbindung wie beim Hexen-1 und Penten-1. Auch das Äthylen dürfte über diesen Mechanismus Acetaldehyd bilden. Die Chlorwasserstoff-Abhängigkeit auch dieser Durchreaktion zum Aldehyd ³⁾ findet eine gute Erklärung, wenn man die obigen Gleichungen als Gleichgewichte betrachtet.

3. Über Olefinkomplexe I und II zu cyclischen 1,3-Dienen

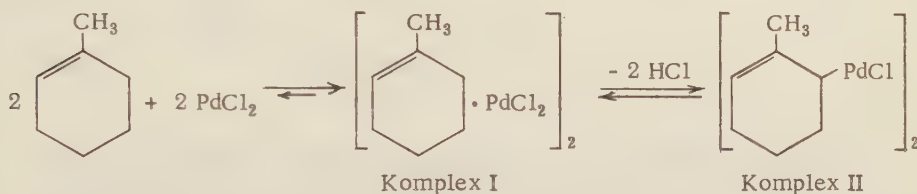
Methylcyclohexen lieferte bei der Durchreaktion überraschender Weise keine Carbonylverbindung, sondern Toluol und Methylcyclohexan. Die beiden Methylcyclohexenkomplexe I und II ergaben bei der Hydrolyse die gleichen Endprodukte. Die Reaktion läuft also vermutlich über diese Komplexe. Möglicherweise spalten sich aus dem gelben Komplex intramolekular Chlorwasserstoff und Palladium ab. Die geringe Stabilität und die niedrigen Zersetzungspunkte der gelben Komplexe aus Methylcyclohexen und Cyclohexen - diese liegen um etwa 100° tiefer als die der anderen Komplexe II - weisen darauf hin, dass hier ein anderer Reaktionsmechanismus vorliegt. Durch diesen Reaktionsschritt entsteht im ersten

Fälle Methylcyclohexadien-1,3, das in Anwesenheit von feinverteiltem Palladium zu Toluol und Methylcyclohexan disproportioniert.

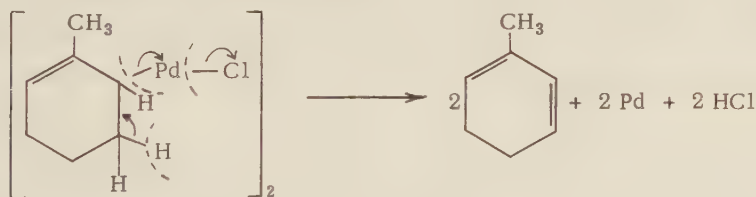
Eine solche Reaktion des Cyclohexadiens-1,3 beim Kochen in Gegenwart von Platin konnte auch R.P. Linstead ¹⁾ beobachten.

Auf Grund dieser Überlegungen schlagen wir folgenden Reaktionsmechanismus vor:

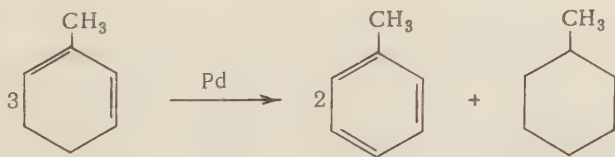
1) Bildung der Komplexe:



2) Intramolekulare HCl-Abspaltung zu 1,3-Dienen:



3) Disproportionierung:



Die Ausbeuten der beiden letzten Kohlenwasserstoffe stehen nicht genau im Verhältnis wie es durch die Gleichung 3 gefordert wird. Im experimentellen Teil wird nachgewiesen, dass bei der Aufarbeitung grössere Verluste an Cycloparaffin entstehen als am aromatischen Kohlenwasserstoff.

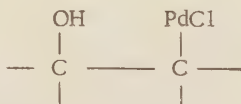
Beim Cyclohexen haben wir den interessanten Fall, dass zwei Konkurrenzreaktionen ablaufen, nämlich die Oxydation zu Cyclohexanon und die Dehydrierung zu Cyclohexadien, die dann weiter zur Bildung von Benzol und Cyclohexan führt.

III. Zusammenfassung

Es wurde die Umsetzung von Palladiumchlorid mit Olefinen verschiedenen Baues untersucht mit dem Ziel, Einblicke in den Reaktionsablauf zu finden.

Olefine ohne Verzweigung an der Doppelbindung, ausgenommen Allylchlorverbindungen, reagieren sehr schnell unter Bildung von Ketonen; aus Δ^1 -Alkenen entstehen Methylketone.

Eine Verbindung



wird als Zwischenstufe vermutet. Olefine, die an der Doppelbindung einen Substituenten (z.B. CH_3 oder Cl) aufweisen, reagieren mit Palladiumchlorid über isolierbare Komplexe (bei manchen C_3 -Verbindungen konnten keine Komplexe isoliert werden, doch darf ihre Bildung angenommen werden) der allgemeinen Formel $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{PdCl}_2)_n$ und $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{PdCl})_n$ zu ungesättigten und gesättigten Aldehyden. Genauso reagieren Allylchlorverbindungen, auch wenn sie an der Doppelbindung nicht substituiert sind. Die Bildung der beiden Komplexe beruht auf einer Folge von mindestens zwei Gleichgewichtsreaktionen.

Die Umwandlung des Komplextyps II in Aldehyde setzt voraus, dass der PdCl -Rest an eine allylständige Methylgruppe gebunden ist. Ist dies nicht der Fall, wie z.B. beim Di- oder Triisobuten, so tritt überhaupt keine definierte Zersetzung des Komplexes ein.

Cycloolefine zeigen teilweise, wenn auch nicht grundsätzlich, ein etwas verschiedenes Verhalten. So liefert Cyclohexen zwar grösstenteils in Analogie zu nicht an der Doppelbindung verzweigten Olefinen Cyclohexanon, doch wird hier auch die Bildung der Komplexe I und II beobachtet. Das 1-Methylcyclohexen-1 verhält sich dann wieder völlig normal, da es nur unter Komplexbildung reagieren kann.

Die beiden gelben Komplexe der Cyclohexenreihe, bei denen das Palladium an einer CH_2 -Gruppe lokalisiert zu denken ist, zersetzen sich unter Dehydrierung und Bildung eines Cyclohexadien-Derivats, das sich durch Disproportionierung weiter verändert. Ob eine solche Reaktion auch in der Reihe der offenkettigen Olefine möglich ist, bedarf der Prüfung an Vertretern entsprechender Struktur.

EXPERIMENTELLER TEIL

Palladiumchlorid

80 g Palladiumschwamm wurden zweimal mit Königswasser abgeraucht. Das entstandene Palladiumsalz wurde anschliessend zweimal mit konz. HCl abgedampft und das Palladiumchlorid im Mörser zerkleinert.

Braunschwarze Kristalle, Ausbeute 133 g = 97% d.Th.

Herstellung der "Stammlösung"

Im folgenden wird die nun beschriebene Lösung als Stammlösung bezeichnet:

Zu 350 ccn 50proz. Essigsäure gibt man 6 g feinzerriebenes PdCl_2 und kocht die Lösung 15 Minuten, bis sich nahezu alles gelöst hat. Nach dem Erkalten saugt man vom Ungelösten (wenn das PdCl_2 scharf getrocknet wurde, löst sich weniger, meist jedoch 5,2-5,8 g) ab; diese Stammlösung kann zu weiteren Reaktionen verwendet werden. Der Gehalt an PdCl_2 ist rund 33 mMol.

Darstellung von Na_2PdCl_4

11,6 g NaCl (0,2 Mol) wurden mit 17,6 g PdCl_2 (0,1 Mol) in einer Porzellschale verrieben und mit Wasser 15 Minuten gekocht. Sodann wurde das Wasser im Vakuum abgezogen. Zurück blieb Na_2PdCl_4 , das sich in Wasser und Methanol sehr gut, in Aceton mässig löste.

I. Versuche mit Allylchlorid

Komplex II

Zu der Stammlösung wurden 5 g Allylchlorid gegeben, die Lösung wurde auf 60° erwärmt und eine Stunde geschüttelt. Sie enthält nun kein PdCl_2 mehr, war gelblich gefärbt und etwas gelber Komplex war ausgefallen. Dieser wurde abfiltriert und die Lösung mit Benzol extrahiert. Durch Abdampfen des Lösungsmittels wurde der gelbe Komplex gewonnen. Schmp. 160° (Zers. und Dunkelfärbung durch Pd). Ausbeute 3,3 g = 56% d.Th.

3,922 mg Substanz,	2,910 mg CO_2	1,020 mg H_2O
$(\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2$ (366,4)	Ber. C 19,70	H 2,74
	Gef. C 20,25	H 2,91

Die Verbindung ist mikrokristallin, löslich in org. Lösungsmitteln (Äther, Chloroform, Methanol, Benzol), unlöslich in kaltem Wasser. Sie zersetzt sich in heissem Wasser unter Pd-Ausscheidung. Man kann sie unter teilweiser Zersetzung

zu schönen Kristallen sublimieren. Nach rund 14tägigem Aufbewahren beginnt sich die Substanz infolge Pd-Ausscheidung dunkel zu färben.

Durchreaktion im Verhältnis 1 : 1 : Methylglyoxal

Zu der Stammlösung gibt man 2,5 g Allylchlorid (33 mMol) und kocht die Lösung zwei Stunden unter Rückfluss, bis sie farblos ist. Das Pd wird abfiltriert und die Lösung mit DNP (2,4-Dinitrophenyl)-Hydrazin-Lösung versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute an Methylglyoxal-DNP-Osazon 30% d.Th., Schmp. 298°.

Durchreaktion mit überschüssigem PdCl₂ : Methylglyoxal

2,5 g Allylchlorid wurden mit einem Überschuss von PdCl₂-Lösung zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Aus der noch gefärbten Lösung wurde dann das Methylglyoxal abdestilliert und mit DNP-Hydrazin-Lösung die Carbonylverbindung ausgefällt. Es entstanden 9 g Methylglyoxal-DNP-Osazon, Schmp. 298°. Ausbeute 65% d.Th.

Hydrolyse des Komplexes II: Acrolein

1 g gelber Allylkomplex wurden in Wasser unter Rückfluss solange gekocht, bis er sich vollkommen zersetzt hatte und alles Pd ausgeschieden war. Es wurde abgesaugt und die Lösung mit DNP-Hydrazin versetzt. Der geringe Niederschlag von Acrolein-DNP-Hydrazon wurde abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 164°.

Durchreaktion mit Acrolein

a) unter Kochen

Zu 175 ccm Stammlösung wurden 0,7 g Acrolein gegeben. Es fiel sofort Pd aus. Die Lösung wurde eine halbe Stunde unter Rückfluss erhitzt, dann abdestilliert, wobei jeweils 20 ccm getrennt aufgefangen und mit DNP-Hydrazin-Lösung versetzt wurden.

Es entstanden Spuren von Acetaldehyd (Acetaldehyd-DNP-Hydrazon 145°) und viel Oligomeres vom Acrolein, dessen DNP-Hydrazon über 350° schmolz.

b) bei Raumtemperatur

Zu der Stammlösung wurden 1,6 g Acrolein gegeben und die Lösung zwei Tage stehen gelassen. Es war dann alles Pd reduziert und die Lösung gelblich gefärbt. 2,5 g Pd wurden abfiltriert und die Lösung mit DNP-Hydrazin-Lösung versetzt. Es war nur polymerer Aldehyd entstanden.

Zersetzung des Komplexes II in der Stammlösung: Methylglyoxal

4 g gelber Allylkomplex wurden zu 175 ccm Stammlösung gegeben und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Sodann wurde die Lösung überdestilliert und jeweils 25 ccm getrennt aufgefangen. Diese Fraktionen wurden mit DNP-Hydrazin-Lösung versetzt und das Hydrazon abfiltriert. Am Anfang ging etwas Acrolein (Schmp. des DNP-Hydrazons 163°) über, dann viel Methylglyoxal (Schmp. des DNP-Hydrazons 298°) und in der letzten Fraktion konnte etwas polymerer Aldehyd erhalten werden.

Es entstanden 3,7 g Pd, d.h. auch das zugesetzte PdCl_2 wurde reduziert.

Umsetzung von Allylchlorid mit Na_2PdCl_4 : Aceton

9,7 g Na_2PdCl_4 wurden in 80 ccm abs. Methanol gelöst und dazu 2,5 g Allylchlorid gegeben. Nach 1 Stunde Stehen wurde die Lösung langsam überdestilliert. Am Anfang ging Aceton über, vermischt mit Methanol. Das Aceton wurde als DNP-Hydrazon (Schmp. 122°) isoliert. Im Destillationskolben war Pd und Kochsalz ausgefallen. Ein Komplex konnte nicht isoliert werden.

II. Versuche mit 1-Chlorpropen-1

Versuche zur Darstellung der Komplexe

Zu der Stammlösung wurden 5 g 1-Chlorpropen-1 gegeben. Die Lösung wurde umgeschüttelt und stehen gelassen. Es fiel kein Komplex aus. Darauf wurde die Lösung mit Benzol ausgeschüttelt, worin sich der Komplex II mit gelber Farbe hätte lösen müssen. Diese Versuche verliefen unter verschiedenen Bedingungen immer negativ.

Durchreaktion: Methylglyoxal

Zu der Stammlösung wurden 5 g 1-Chlorpropen-1 gegeben und die Reaktionslösung 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt, bis alles Pd ausgefallen war und die Lösung fast keine Farbe mehr zeigte. Nun wurde sie überdestilliert und je 35 ccm gesondert aufgefangen. Die Fraktionen wurden mit DNP-Hydrazin-Lösung versetzt und die Niederschläge abfiltriert. Es wurde nur Methylglyoxal-DNP-Osazon (Schmp. 298°) erhalten. Ausbeute 30%.

III. Versuche mit Propen

Propen und PdCl_2 : Aceton, keine Komplexe

In jeweils 175 ccm Stammlösung wurde unter folgenden Bedingungen Propen eingeleitet:

Temperatur	Zeit	Bemerkung	Reaktionsprodukt
25°	30 Min.	-	Aceton
100°	45 Min.	sofort überdestilliert	Aceton
-10°	60 Min.	alle 10 Min. wurde mit Benzol ausgeschüttelt	-
-10°	6 Std.	-	Aceton
25°	2 Std.	während des Einleitens wurde mit Benzol geschüttelt	-

In allen Versuchen wurde der erwartete gelbe Komplex nicht erhalten. Es fiel immer sofort Pd aus.

Propen und Na_2PdCl_4 : Aceton

5 g Na_2PdCl_4 wurden in 50 ccm abs. Methanol gelöst und in diese Lösung 30 Min. trockenes Propen eingeleitet. Ein Teil der Lösung wurde vorsichtig überdestilliert und das Destillat mit DNP-Hydrazin-Lösung versetzt. Es fiel das DNP-Hydrazon des Acetons (Schmp. 123°) aus. - Vom Rest der Lösung wurde das Pd abfiltriert und das Methanol i.V. abgezogen. Der Rückstand wurde mit Benzol extrahiert, es ist jedoch kein Komplex entstanden.

IV. Versuche mit 1-Chlor-2-methylpropen-1⁺

Durchreaktion: α -Methylacrolein und Isobutyraldehyd

Zu der Stammlösung wurden 5 g 1-Chlor-2-methylpropen-1 gegeben. Nach 5 Minuten schied sich ein brauner Komplex ab. Nach weiteren 5 Minuten färbte sich die Lösung durch ausgeschiedenes Pd dunkel. Durch zweistündiges Erhitzen konnte alles PdCl_2 umgesetzt werden. Die Lösung wurde anschliessend fraktioniert destilliert und die Destillate wurden mit DNP-Hydrazin-Lösung versetzt. Es entstand das DNP-Hydrazon des α -Methylacroleins (Schmp. 203°) und das des Isobutyraldehyds (Schmp. 182°). Gesamtausbeute an Carbonylverbindungen: 30% d.Th. Methylacrolein und 15% Isobutyraldehyd.

⁺) Das Ausgangsmaterial wurde gaschromatographiert: es enthielt 8% Methylallylchlorid, das durch Destillation über eine Kolonne nicht abgetrennt werden konnte.

Komplex I

Zu der Stammlösung wurden 5 g 1-Chlor-2-methylpropen-1 gegeben und die Lösung heftig umgeschüttelt. Nach 5 Minuten, bevor Pd sich abzuscheiden begann, wurde der entstandene braune Komplex abfiltriert.

Ausbeute: 0,9 g = 15% d.Th., bezogen auf PdCl_2 . Zersetzung 190-200° unter Pd-Ausscheidung.

4,038 mg Substanz,	2,670 mg CO_2	0.930 mg H_2O		
$(\text{C}_4\text{H}_7\text{PdCl}_3)_n$ (268,2) _n	Ber.	C	17,90	H 2,61
	Gef.	C	18,04	H 2,58

Versuch zur Gewinnung des Komplexes II

Zu der Stammlösung wurden 5 g 1-Chlor-2-methylpropen-1 gegeben. Die Lösung wurde 15 Minuten stehen gelassen. Sodann wurde mit Benzol ausgeschüttelt. Dieses blieb jedoch vollkommen farblos, es hat sich kein gelber Komplex gebildet.

Dieser Versuch wurde einige Male unter verschiedensten Bedingungen durchgeführt; er führte jedoch nie zum Ziel.

V. Versuche mit Methallylchlorid ⁺)

Komplexe I und II

Zu der Stammlösung wurden 5 g Methallylchlorid gegeben. Die Lösung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Ein rotbrauner Niederschlag fiel aus, der abfiltriert wurde. Ausbeute an Komplex I 1,5 g = 20% d.Th., bezogen auf PdCl_2 .

Zersetzung bei 180-190° unter Schwarzfärbung infolge Pd-Ausscheidung.

3,699 mg Substanz,	2,771 mg CO_2	1,000 mg H_2O		
$(\text{C}_4\text{H}_8\text{PdCl}_2)_n$ (233,7) _n	Ber.	C	20,60	H 3,43
	Gef.	C	20,44	H 3,42

Dieser Komplex ist wenig löslich in Benzol und kann daraus mit Petroläther wieder als ziegelrote Verbindung ausgefällt werden. Unlöslich in Wasser und anderen org. Lösungsmitteln.

Die restliche Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abgedampft. Es blieben gelbe Krusten von Komplex II zurück, die sich sehr gut in Benzol lösten und sich aus Methanol umkristallisieren liessen.

⁺) Ergebnis der gaschromatographischen Analyse: mit 7% 1-Chlor-2-methylpropen-1 verunreinigt, das durch Kolonnendestillation nicht entfernt werden konnte.

Ausbeute 1,2 g, Schmp. 164° (Zers.).

3,070 mg Substanz,	2,770 mg CO ₂	1,020 mg H ₂ O		
(C ₄ H ₇ PdCl) ₂ (394,4)	Ber. C	24,40	H	3,58
	Gef. C	24,62	H	3,72

0,1240 g Substanz,	0,0880 g AgCl			
0,2316 g Substanz,	0,1232 g Pd			
(C ₄ H ₇ PdCl) ₂ (394,4)	Ber. Cl	17,86	Pd	53,86
	Gef. Cl	17,56	Pd	53,22

Über die Ausführung dieser Analysen siehe Seite 41.

Die Verbindung ist löslich in org. Lösungsmitteln, unlöslich in kaltem Wasser, in heissem unter Pd-Ausscheidung.

Bestimmung des Dipolmoments von Komplex II ¹²⁾

x_{12}	$\Delta \epsilon_{12}$	$\Delta \varphi_{12}$	ΔD_{12}^2
0,000837	0,00156	0,00182	0,0011
0,001789	0,01789	0,00397	0,0024
0,002488	0,02304	0,00562	0,0034

$$\begin{aligned} a &= 8,994 \\ b &= 2,219 \\ c &= 1,342 \end{aligned} \quad \begin{aligned} P_{2\infty} &= 198,95 \\ D^P_E &= 85,75 \end{aligned}$$

$$\underline{\mu_{15} = 2,22 \pm 0,04 \text{ D.}}$$

Durchreaktion: α -Methylacrolein und Isobutyraldehyd

Zu der Stammlösung wurden 5g Methallylchlorid gegeben und die Lösung 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt, bis alles PdCl₂ als Pd ausgefallen war. Dann wurde die essigsäure Lösung überdestilliert und je 50 ccm getrennt aufgefangen. Die Fraktionen wurden mit DNP-Hydrazin-Lösung versetzt und die einzelnen Niederschläge getrennt aufgearbeitet. Bei den ersten Fraktionen bekommt man das tiefrote DNP-Hydrazon des α -Methylacroleins (Schmp. 203°), bei den letzten Fraktionen überwiegt das gelbe DNP-Hydrazon des Isobutyraldehyds (Schmp. 182°). Die Gesamtausbeute beträgt rund 65%, das Verhältnis Isobutyraldehyd zu α -Methylacrolein ungefähr 1 : 3.

Darstellung des Komplexes II mit optimaler Ausbeute

Nach vielen tastenden Versuchen wurde folgende beste Vorschrift für die Herstellung des Isobutenkomplexes II ausgearbeitet: Zu der Stammlösung gibt man 5 g Methallylchlorid und schüttelt einige Male gut durch. Man lässt die Lösung etwa 30 Minuten stehen, bis sich der braune Komplex gebildet hat. Sodann wird die Reaktionslösung bis nahe an den Siedepunkt unter Rückfluss erhitzt (2 Stunden). Nach langsamem Abkühlen kristallisiert (nicht immer) der Komplex aus. Die Lösung wird mit Benzol dreimal ausgeschüttelt, das Benzol zur Entfernung der Essigsäure mit Sodalösung und anschliessend mit Wasser gewaschen, getrocknet und i.V. abgezogen. Mit wenig warmem Methanol werden die Kristalle aufgenommen, bis zum Lösen erwärmt, mit Tierkohle versetzt und heiss filtriert. In der Kälte scheidet sich die Verbindung in grünlich-gelben Kristallen ab, die im Vakuumexsikkator getrocknet werden. Schmp. 164° (Schwarzfärbung unter Zersetzung). Ausbeute: 55-65% d.Th., bezogen auf PdCl_2 .

Die ausgeschüttelte PdCl_2 -Lösung wird in der Kälte mit einigen Tropfen Hydrazinhydrat versetzt. Es scheidet sich ein dicker gelber Niederschlag ab, der bei kurzem Kochen in Pd übergeht. Diese Wiedergewinnung des nicht umgesetzten PdCl_2 wurde bei allen Versuchen vorgenommen.

Hydrolyse des Isobutenkomplexes II: α -Methylacrolein und Isobutyraldehyd

1 g gelber Komplex wurde in 100 ccm Wasser aufgeschlämmt und bis zur vollständigen Zersetzung unter Rückfluss gekocht (rund 2 Stunden). Die Lösung wurde vom Pd (560 mg, Theorie 538 mg) abfiltriert und dann vorsichtig überdestilliert, wobei jeweils Fraktionen von 10 ccm getrennt aufgefangen wurden. Die einzelnen Destillate wurden mit DNP-Hydrazin-Lösung versetzt. Am Anfang destillierte hauptsächlich α -Methylacrolein über, gegen Ende vorwiegend Isobutyraldehyd. Das DNP-Hydrazon des Methylacroleins (Schmp. 203°) wurde in Benzol, das des Isobutyraldehyds (Schmp. 181°) in Methanol umkristallisiert. Gesamtausbeute an DNP-Hydrazon: 40 mg, das sind rd. 20% d.Th.

Zersetzung des Isobutenkomplexes II in 0,1n NaOH.

500 mg gelber Isobutenkomplex wurden in 0,1n NaOH aufgeschlämmt und 10 Minuten erwärmt. Der Komplex hatte sich in dieser Zeit unter Pd-Ausscheidung vollkommen zersetzt. Die dabei entstandenen Carbonylverbindungen wurden in der wässrigen Phase nachgewiesen. Das Ergebnis war identisch mit vorhergehendem Versuch.

Zersetzung des Isobutenkomplexes II in 0,1n HCl

500 mg gelber Isobutenkomplex wurden in 0,1n HCl aufgeschlämmt und erwärmt.

Isobutenkomplex II und Jod: Allyljodid

750 mg Isobutenkomplex II wurden in 20 ccm Chloroform gelöst und die äquivalente Menge (965 mg, bezogen auf eine Doppelbindung) Jod zugegeben. In der Kälte trat keine Reaktion ein. Die Lösung wurde nun am Rückflusskühler erhitzt. Es verschwand allmählich die violette Jodfarbe und es fiel Pd aus. Das Pd wurde abfiltriert und das Chloroform abdestilliert. Zurück blieb eine bräunliche Lösung, die sich beim Destillieren bis auf einen kleinen Rest zersetzte. Dieser Tropfen d. Destillats wurde zur Halogenprobe mit Na verwendet. Es zeigte sich, dass in ihm sehr viel Jod vorhanden war. Es dürfte sich um Allyljodid handeln.

Isobutenkomplex II und Benzoylchlorid: Komplex I

500 mg gelber Isobutenkomplex und 10 ccm Benzoylchlorid wurden zusammengegeben und über Nacht stehen gelassen. Es fiel ein braunes Pulver aus, das als Isobutenkomplex I identifiziert wurde.

Anlagerung von HCl an den Isobutenkomplex II: Komplex I

a) In Benzol wurden 500 mg Komplex II gelöst und bei Raumtemperatur trockenes HCl-Gas eingeleitet. Es trat keine Reaktion ein.

b) 50 ccm trockener Äther wurden mit HCl vollkommen gesättigt und darin 200 mg gelber Isobutenkomplex gelöst. Die Lösung wurde über Nacht verschlossen stehen gelassen. Am nächsten Tag war nahezu quantitativ der braune Komplex der Zusammensetzung $(C_4H_8PdCl_2)_n$ ausgefallen.

3,850 mg Substanz,	2,970 mg CO ₂	1,050 mg H ₂ O		
$(C_4H_8PdCl_2)_n$ (233,7) _n	Ber. C	20,60	H	3,43
	Gef. C	21,05	H	3,05

Methallylchlorid und Na₂PdCl₄: $(C_4H_7PdCl_3)_n$

Zu 1,5 g Na₂PdCl₄, die in 50 ccm abs. Methanol gelöst waren, wurden 1,5 g Methallylchlorid gegeben und umgeschüttelt. Sodann wurde das Gemisch kurz erhitzt und anschliessend überdestilliert. Es konnte keine Carbonylverbindung gefunden werden. Der Rückstand wurde mit Benzol extrahiert. Aus dieser Lösung konnte nach Einengung mit Petroläther wenig erdbrauner Komplex ausgefällt werden. Zers.P. 165-185°.

Bei dieser und einigen folgenden Analysen, bei denen es jeweils ausdrücklich vermerkt ist, wurde das Analysenergebnis in folgender Weise korrigiert:

Die als Verbrennungsrückstand ausgewogene Pd-Menge war in diesen Fällen wesentlich höher als dem theoretischen Pd-Wert entspricht, verursacht durch die

in der Zeit zwischen Entstehung und Analyse unter Bildung von Pd ablaufende Zersetzung der Komplexe. Es wurde dann so verfahren, dass vor Berechnung der CH-Werte von der Substanzeinwaage die Differenz zwischen Pd-Auswaage und theoretischem Pd-Gehalt abgezogen wurde.

3,064 mg Substanz, (umgerechnet)	2,000 mg CO ₂	0,620 mg H ₂ O		
(C ₄ H ₇ PdCl ₃) _n (268,2) _n	Ber. C	17,90	H	2,61
	Gef. C	18,23	H	2,27

VI. Versuche mit Isobuten

Komplexe I und II

In die Stammlösung wurde bei Raumtemperatur Isobuten eingeleitet. Nach rund 30 Minuten fiel Pd und ein braunes Pulver aus. Es wurde abfiltriert, die Lösung mit Benzol extrahiert, das Benzol gewaschen, getrocknet und im Vakuum abgezogen. Der gelbe Rückstand wurde mit warmem Methanol aufgenommen, mit Tierkohle versetzt und heiss filtriert. Es kristallisierten kurze gelbe Nadeln aus. Die Ausbeute war sehr gering. Die Verbindung entsprach dem gelben Komplex aus Methallylchlorid.

3,030 mg Substanz,	2,749 mg CO ₂	1,060 mg H ₂ O		
(C ₄ H ₇ PdCl) ₂ (394,4)	Ber. C	24,40	H	3,58
	Gef. C	24,76	H	3,91

Das Gemisch von braunem Komplex und Pd wurde mit warmem Benzol behandelt, das Pd abfiltriert und der braune Isobuten-Komplex mit Petroläther wieder ausgefällt.

3,862 mg Substanz,	2,848 mg CO ₂	0,970 mg H ₂ O		
(C ₄ H ₈ PdCl ₂) _n (233,7)	Ber. C	20,60	H	3,43
	Gef. C	20,12	H	2,81

Durchreaktion: α-Methylacrolein und Isobutyraldehyd

In die Stammlösung wurde bei Raumtemperatur 30 Minuten Isobuten eingeleitet. Es fiel bald Pd aus. Die Lösung wurde anschliessend eine Stunde unter Rückfluss erhitzt und dann überdestilliert. Das Destillat wurde in Anteilen von 50 ccm getrennt aufgefangen und die Carbonylverbindungen als DNP-Hydrazone gewonnen. Dieser Versuch zeigte das gleiche Ergebnis wie der Ansatz mit Methallylchlorid, d.h. es entstanden Methylacrolein und Isobutyraldehyd. Eine Ausbeutebestimmung war wie beim vorhergehenden Versuch nicht möglich, weil das Isobuten nicht exakt dosiert werden konnte.

VII. Thermische Zersetzung der C₄-Komplexe und gaschromatographische Analyse der entstandenen Produkte

Je 500 mg der Komplexe wurden in einem Destillationskolben langsam auf 250° erhitzt. Das abdestillierende Produkt wurde in einer Falle, gekühlt mit Tri/CO₂, aufgefangen, gewogen und gaschromatographiert. Das zurückgebliebene Pd wurde ebenfalls ausgewogen.

Komplex	Pd (mg)	Substanz (mg)
(C ₄ H ₈ PdCl ₂) _n	280	150
(C ₄ H ₇ PdCl ₃) _n	260	160
(C ₄ H ₇ PdCl) ₂	290	180

Die gaschromatographische Trennung der Substanzen wurde an einem Perkin-Elmer-Gaschromatographen ausgeführt. Folgende Einstellungen blieben bei allen Versuchen konstant

Trennsäulen	KK 178/181
Temperatur	75°
Trägergas	Helium
Druck	1,5 atm
Rota	59
Empfindlichkeit	1/32
Nulleinstellung	450-460
Detektorspannung	4,1 V
Papiervorschub	400 mm/h
Eingespritzte Menge	
bei Flüssigkeiten	0,01 ccm
bei Gasen	1 ccm

Ergebnis der Gaschromatogramme:

Komplex	Isobuten (‰)	A (‰)	1-Chlor-2-methylpropen (‰)	Methallylchlorid (‰)	B (‰)
(C ₄ H ₈ PdCl ₂) _n	-	19	9,5	40	32
(C ₄ H ₇ PdCl ₃) _n	-	11,5	15	58	15
(C ₄ H ₇ PdCl) ₂	wenig	39	4	54	3

Bei der Auswertung konnten zwei Substanzen A und B, die in grösserer Menge auftraten, nicht identifiziert werden. Die Vergleichschromatogramme von

Isobuten, 1-Chlor-2-methylpropen-1 und Methallylchlorid wurden unter gleichen Bedingungen aufgenommen.

Nach unseren Beobachtungen ist es nicht möglich, die gleichen Gaschromatogramme bei einem anderen Gerät des gleichen Typs mit denselben Säulen zu reproduzieren. Aus diesem Grunde ist es zwecklos, den Abstand der einzelnen Peaks von der Startlinie als Charakteristikum anzugeben. Es soll daher eines der vielen Gaschromatogramme abgebildet werden.

Weitere Versuche wurden mit durch Umkristallisieren mittels Tierkohle sorgfältigst gereinigtem Isobutenkomplex II unternommen. Die Zersetzungstemperatur im Ölbad wurde ganz langsam eingestellt, um ein Kracken möglichst zu unterbinden.

1-Chlor-2-methylpropen-1 und die Verbindung B konnten bei dieser Versuchsreihe nicht mehr gefunden werden.

Komplex	Isobuten (%)	A (%)	Methallylchlorid (%)
$(C_4H_7PdCl)_2$	1,4	14	85
"	1,4	8,5	90
"	1,7	2	96

Aus diesen Versuchen kann man ersehen, dass der Komplex II beim trockenen Erhitzen nahezu völlig in Methallylchlorid und Pd zerfällt.

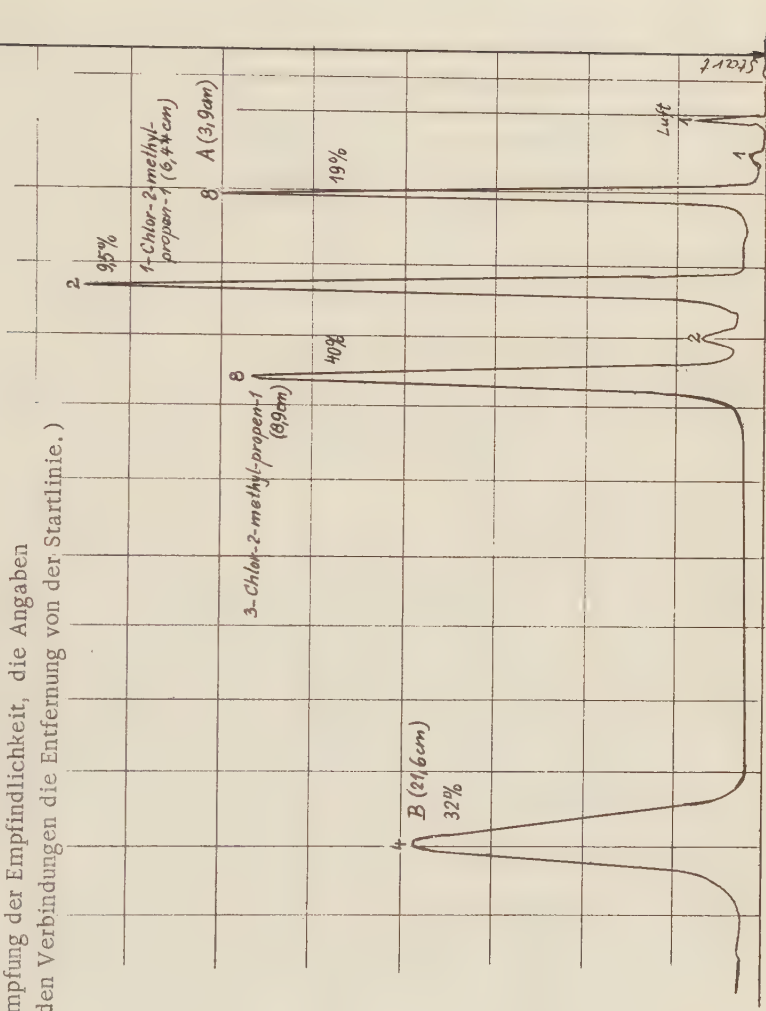
Bei der Gaschromatographie von käuflichem Methallylchlorid stellten wir fest, dass auch in ihm die unbekannte Verbindung A zu rund 1% vorhanden ist. Wir reicherten sie durch Kolonnendestillation in den niedrig siedenden Fraktionen an und versuchten am Gaschromatographen deren präparative Trennung. Die abgetrennte Verbindung A wurde in Cyclohexan aufgefangen und davon ein IR-Spektrum gewonnen, das jedoch nur schwache uncharakteristische Banden aufzeigte. Als Trägergas wurde hier Wasserstoff verwendet, ausserdem präparative Säulen eigener Herstellung.

Die Verbindung A, mit einem Absorptionsvermögen zwischen Isobuten und 1-Chlor-2-methylpropen-1, konnte also nicht identifiziert werden. Es dürfte sich um einen chlorierten C_4 -Kohlenwasserstoff handeln, jedoch nicht um Isobutylchlorid, von dem wir ein Vergleichschromatogramm hergestellt haben.

Gaschromatogramm des Zersetzungsproduktes vom Isobutenkomplex I

(Die Einstellungen des Gerätes siehe S. 31 .

Die Zahlen an der Spitze der Peaks bedeuten die Dämpfung der Empfindlichkeit, die Angaben hinter den Verbindungen die Entfernung von der Startlinie.)



VIII. Quantitative Analyse des bei der Hydrolyse des Isobutenkomplexes II entstandenen Isobutens

500 mg gelber Isobutenkomplex wurden in 50 ccm Wasser aufgeschlämmt, einige Tropfen 2n KOH zugegeben und die Lösung am Rückflusskühler erhitzt. Nach Einsetzen der Zersetzungsreaktion, die sich durch Ausscheidung von Pd anzeigte, wurde am oberen Ende des Rückflusskühlers eine mit Wasser gefüllte Gasente angeschlossen und das bei der Reaktion entstehende Gas aufgefangen. Der gleiche Versuch wurde mit dem Allylkomplex II unternommen, das entstehende Gas aufgefangen und zur gaschromatographischen Analyse gebracht.

Diese wurde bei Raumtemperatur, jedoch sonst unter den bereits genannten Bedingungen durchgeführt. Aus dem C₄-Komplex war Isobuten, aus dem C₃-Komplex Propen entstanden.

Da bei der Hydrolyse des Isobutenkomplexes II nur Isobuten entsteht, war es möglich, die abgegebene Gasmenge im ganzen als Olefin durch Absorption in rauchender Schwefelsäure zu bestimmen. Etwas auftretendes CO₂ wurde in KOH absorbiert. Die Analyse wurde in einem Orsatapparat ^{*)} ausgeführt.

1,5 g Isobutenkomplex II wurden zu 100 ccm 0,1n KOH gegeben. Bevor die Reaktion durch Anheizen gestartet wurde, wurde am Rückflusskühler über ein Chlorcalciumrohr eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle angeschlossen und die ganze Apparatur mit Stickstoff gespült. Das entstandene Gas wurde ausgefroren; nach Beendigung des einstündigen Erhitzens, als die Lösung farblos war, wurde mit Stickstoff nachgespült. Die Falle wurde langsam aufgetaut, das entstandene Gas in einem Gasometer über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen und die Falle mit Stickstoff nachgespült. Die aufgefangene Gasmenge betrug 600 ccm (20°, 725 Torr), das sind bei Normalbedingungen 536 ccm.

Je 100 ccm Gas wurden zur Analyse in den Orsatapparat übergeführt:

	Gas ccm	CO ₂ ccm	Isobuten ccm
1)	100	1,4	16,0
2)	100	1,0	15,5
3)	100	1,2	15,5
4)	100	1,2	15,5

Aus 1,5 g Isobutenkomplex II entstanden also 83 ccm Isobuten (0°, 760 Torr) (Theorie 85,9 ccm).

^{*)} Der Orsatapparat wurde mir dankenswerter Weise von der Treibstoff-Firma, J. B. Wagner, München, zur Verfügung gestellt.

IX. Umsetzung von Allylalkohol mit Palladiumjodid

Pd wurde in Königswasser gelöst und anschliessend mit Salpetersäure abgeraucht. Das Palladiumsalz wurde in 5proz. Essigsäure gelöst und mit einem Überschuß von KJ versetzt. Es fällt ein schwarzer Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Das PdJ₂ ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, entgegen den Angaben der Literatur¹³⁾, wo beschrieben wird, dass sich diese Verbindung in Methylacetat löst. Mit wässriger KJ-Lösung bildet es einen farblosen Komplex, der jedoch für unsere Zwecke zu stabil ist.

2 g PdJ₂ und 5 g Allylalkohol wurden einige Tage am Rückfluss auf 40° erwärmt. Die Lösung färbte sich über dem schwarzen PdJ₂ etwas gelb. Am 3. Tag wurde die heisse Lösung vom ungelösten PdJ₂ abfiltriert und der restliche Allylalkohol i.V. abgezogen. Es blieben einige gelbe Kristalle zurück, die in Methanol umkristallisiert wurden. Die Ausbeute reichte gerade für eine Analyse.

Ockergelbe Kristalle, Zersetzung 170-180°, Dunkelfärbung.

2,960 mg Substanz,	1,500 mg CO ₂	0,540 mg H ₂ O
(C ₃ H ₅ PdJ) ₂ (594,4)	Ber. C 13,20	H 1,82
	Gef. C 13,83	H 2,04

X. Versuche mit Diisobuten ^{†)}

Komplexe I und II

Zu der Stammlösung wurden bei Zimmertemperatur 7,5 g Diisobuten gegeben. Nach einmaligem Umschütteln wurde sofort ein hellbrauner Niederschlag sichtbar. Dieser wurde abfiltriert und in Benzol gelöst, mit Petroläther wieder ausgefällt und getrocknet: Komplex I.

Hellbraunes Pulver, Zersetzung unter Schwarzfärbung bei 190-200°.

3,020 mg Substanz,	3,800 mg CO ₂	1,400 mg H ₂ O
(C ₈ H ₁₆ PdCl ₂) _n (289,7) _n	Ber. C 33,30	H 5,53
	Gef. C 34,34	H 5,19

Trotz mehrfacher Wiederholung der Analyse konnten keine besseren Werte erhalten werden, da dieser braune Komplex sehr unbeständig ist und sich leicht in den gelben umwandelt. Der Diisobutenkomplex I ist etwas löslich in Benzol, unlöslich in anderen org. Lösungsmitteln.

^{†)} Die gaschromatographische Analyse ergab die Abwesenheit von Verunreinigungen.

Liess man die Lösung, nachdem der braune Komplex entfernt war, längere Zeit stehen, so fiel eine gelbe Substanz aus. Zur vollständigen Gewinnung derselben wurde die Lösung mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung gewaschen, getrocknet und das Benzol i.V. abgezogen. Die gelben Kristalle wurden mit Methanol aufgenommen, mit Tierkohle heiss filtriert und im Kühlschrank auskristallisiert. Die Verbindung lässt sich gut sublimieren.

3,687 mg Substanz,	5,200 mg CO ₂	2,020 mg H ₂ O				
0,2014 g Substanz,	0,08428 g Pd					
(C ₈ H ₁₅ PdCl) ₂ (506,4)	Ber. C 38,00	H 5,93	Pd 41,99			
	Gef. C 38,48	H 6,13	Pd 41,85			

Darstellung des Komplexes II mit optimaler Ausbeute

Zu der Stammlösung wurden 7 g Diisobuten gegeben, die Lösung auf 80° erwärmt und dann zwei Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Es wurde vom ausgefallenen gelben Diisobutenkomplex abfiltriert und das Filtrat auf Pd aufgearbeitet. Der Rückstand wurde zweimal in Benzol unter Verwendung von Tierkohle umkristallisiert. Ausbeute 4 g = 53% d.Th.

Durchreaktion: Diisobuten

Zu 700 ccm Stammlösung wurden 8 g Diisobuten gegeben. Die Lösung wurde geschüttelt, es fiel ein brauner Niederschlag aus. Die gesamte Reaktionslösung wurde vier Stunden unter Rückfluss gekocht und dann über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag war der Diisobutenkomplex II aus der Lösung ausgefallen, die PdCl₂-Farbe war verschwunden. Der Niederschlag enthielt kein Pd. Es wurde weitere 5 Stunden erhitzt, bis der Komplex eine grünliche Farbe infolge der beginnenden Ausscheidung von Pd annahm. Nun wurden aus der Lösung 5 g Flüssigkeit vom Sdp. 80° abdestilliert, mit Na₂SO₄ getrocknet und nochmals destilliert: 3,7 g, Sdp. 97-99°. Nach Vergleich der IR-Spektren handelte es sich um Diisobuten (Sdp. 101-103°), Ausbeute rund 50% d.Th.

Der Ansatz wurde unter Rückfluss weiter gekocht und nach 24 Stunden wieder abdestilliert. Das Destillat wurde in Fraktionen von je 10 ccm aufgefangen und mit DNP-Hydrazin-Lösung versetzt; keine Carbonylreaktion. Nach dem Erkalten wurde die Restlösung mit Benzol ausgeschüttelt, das Benzol gewaschen, getrocknet und i.V. abgezogen. Im Kühlschrank kristallisierte gelber Diisobutenkomplex aus. Ausbeute 3,3 g = 20% d.Th.

Hydrolyse des Komplexes II

3 g gelber Diisobutenkomplex wurden zu 20 ccm 0,1n KOH und 10 ccm Wasser gegeben und unter Rückfluss gekocht. Erst nach 2 Stunden trat sehr schwache

Pd-Abscheidung ein. Auch bei weiterem 3stündigem Kochen zeigte sich keine Oxydation. Es wurde daraufhin abdestilliert. Zuerst kamen einige Tropfen Diisobuten und dann Wasser, das keine Carbonylreaktion zeigte. Der restliche Komplex wurde nach Reinigung in alkoholischer KOH gelöst und erwärmt. Nach einiger Zeit fiel etwas Pd aus; der Rest nach Abdestillieren des Alkohols war eine braune, zähe Masse.

Zersetzung des Komplexes II im Bombenrohr: Diisobuten

In einem Einschlussrohr wurden 4 g gelber Diisobutenkomplex und 50 ccm Wasser, in dem 4 g Natriumacetat gelöst waren, 7 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt samt ausgefallenem Pd ausgeäthert. Der Äther wurde abgezogen und der Rückstand destilliert. Es handelte sich um wenig Diisobuten und ein braunes Öl als Rückstand.

Thermische Zersetzung des Komplexes II: Diisobuten

4,5 g Diisobutenkomplex II wurden innerhalb von 90 Minuten auf 230° erhitzt und die org. Substanz überdestilliert. Sie enthielt auch etwas mitsublimierten Komplex. Siedepunkt des org. Produktes: 102-109°. Beim zweiten Destillieren dieser Substanz konnte eine klare Flüssigkeit erhalten werden. IR-Spektrum und Gaschromatogramm zeigten, dass die Substanz zu rund 90% aus Diisobuten bestand.

3 g gelber Diisobutenkomplex wurden wie oben thermisch zersetzt. Es entstand HCl-Gas. Die überdestillierte Substanz hatte einen Siedepunkt von 102° und wog 1,1 g = 77% d.Th. Nach IR-Spektrum und Gaschromatogramm war es Diisobuten. Aus dem zurückgebliebenen Pd wurde mit Benzol wenig braunes Harz isoliert. Auswaage an Pd 1,45 g (Th. 1,26 g). Es war noch etwas unlösliches Harz im Pd enthalten.

Versuch zur Umsetzung von Diisobuten mit Na_2PdCl_4

1 g Na_2PdCl_4 wurden in 100 ccm Aceton mit 0,5 g Diisobuten unter Rückfluss eine halbe Stunde erhitzt. Es trat keine Reaktion ein, es wurde kein Komplex und keine Carbonylverbindung gebildet. Nach Abdestillieren des Acetons blieb das Diisobuten zurück.

XI. Versuche mit Triisobuten

Komplex II

Zu der Stammlösung wurden 9 g Triisobuten gegeben. Trotzdem dieses in 50proz. Essigsäure völlig unlöslich ist, konnte durch zweistündiges Schütteln eine Umsetzung erzielt werden. Die abgeschiedenen Triisobutenkomplexe I und II

wurden abfiltriert und mit warmem Methanol behandelt. Durch Abziehen des Methanols i.V. konnte man den gelben Komplex gewinnen, der durch Umkristallisieren aus Benzol unter Zugabe von Tierkohle gereinigt wurde. Hellgelbe, kurze Nadeln, Schmp. 125° (Zers.).

4,260 mg Substanz,	7,330 mg CO ₂	2,870 mg H ₂ O
(C ₁₂ H ₂₃ PdCl) ₂ (618,4)	Ber. C 46,70	H 7,48
	Gef. C 46,95	H 7,54

Das Filtrat wurde mit Benzol ausgeschüttelt und das Benzol i.V. abgezogen. Der Rückstand bestand aus Triisobuten, in dem ein brauner Komplex teilweise suspendiert war. Auf die Isolierung dieses Komplexes wurde verzichtet.

Durchreaktion: keine Carbonylverbindung

Zu der Stammlösung wurden 9 g Triisobuten gegeben und die Lösung zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Sodann wurden 50 ccm abdestilliert und mit DNP-Hydrazin-Lösung versetzt. Es entstand keine Fällung. Auch durch weiteres fünftägiges Kochen konnte der gebildete gelbe Komplex nicht zersetzt werden. Es war kein Pd ausgefallen, also keine Oxydation eingetreten.

XII. Versuche mit tert. Butyläthylen ¹⁴⁾

175 ccm Stammlösung wurden mit 1,38 g tert. Butyläthylen geschüttelt. Es setzte bald eine starke Pd-Ausscheidung ein. Nach 15 Minuten war die Lösung bereits farblos. Es wurde vom Pd abfiltriert und $\frac{2}{3}$ des Filtrates abdestilliert. Das Destillat wurde mit DNP-Hydrazin-Lösung versetzt, Schmp. des Pinakolin-DNP-Hydrazons 122°. Ausbeute 2,76 g, entsprechend rund 1,0 g Pinakolin (66% d.Th.). Ein Komplex konnte nicht isoliert werden.

XIII. Versuche mit Cyclohexen

Komplexe I und II

Zu der Stammlösung wurden 5,5 g Cyclohexen gegeben, die Lösung umgeschüttelt und bei Raumtemperatur eine Stunde stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich ein wenig brauner Komplex, vermischt mit etwas Pd, abgeschieden. Der Niederschlag wurde abfiltriert und der Komplex mit wenig Benzol herausgelöst. Aus der Benzollösung wurde der Komplex I mit Petroläther wieder ausgefällt. Braunes Pulver, Zersetzung unter Schwarzfärbung bei 180-190°. Unlöslich in Äther, Chloroform, Methanol.

3,821 mg Substanz (umgerechnet)	3,866 mg CO ₂	1,190 mg H ₂ O
(C ₆ H ₁₀ PdCl ₂) _n (259,7) _n	Ber. C 27,80	H 3,26
	Gef. C 27,62	H 3,49

Die restliche Reaktionslösung wurde mit Benzol ausgeschüttelt und der darin aufgenommene gelbe Komplex auf die übliche Weise gereinigt. Zitronengelbe Kristalle, Schmp. 85-95° (Zers.), Ausbeute sehr gering.

Der Komplex II ist sehr gut löslich in Benzol, Methanol, Chloroform und anderen org. Lösungsmitteln. An der Luft zersetzt er sich etwas langsamer als der braune Komplex unter Pd-Ausscheidung. Eine Ausbeutebestimmung ist wegen der schnellen Weiterreaktion nicht möglich.

3,360 mg Substanz,	4,370 mg CO ₂	1,500 mg H ₂ O
(C ₆ H ₉ PdCl) ₂ (446,4)	Ber. C 32,50	H 4,51
	Gef. C 32,85	H 4,62

Durchreaktion: Cyclohexanon.

Zu der Stammlösung wurden 5,5 g Cyclohexen gegeben und die Lösung 60 Minuten unter Rückfluss gekocht. Sodann wurde die entstandene Carbonylverbindung mit Wasser überdestilliert und im Destillat Cyclohexanon-DNP-Hydrazon Schmp. 160° gefällt. Ausbeute rund 60% d.Th.

Durchreaktion: Cyclohexanon, wenig Benzol und Cyclohexan

Die Stammlösung wurde mit 2,5 g Cyclohexen 2 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach dieser Zeit war die Lösung farblos. Nach dem Abfiltrieren von 2,7 g Pd wurde mit 150 ccm Wasser verdünnt, mit NaCl versetzt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und der Äther vorsichtig abdestilliert. Der Rückstand wurde mittels einer Mikrobrücke überdestilliert: 1. Fraktion, 60-80°, 2. Fraktion ab 150°. Die zweite Fraktion war Cyclohexanon. Die erste Fraktion wurde einer gaschromatographischen Analyse unterworfen; es handelte sich um zwei Substanzen, die durch Vergleichsproben als Benzol und Cyclohexan erkannt wurden. Die quantitative Auswertung ergab 75% Benzol und 25% Cyclohexan.

XIV. Versuche mit 1-Methylcyclohexen-1¹⁵)

Komplexe I und II

Zu der Stammlösung wurden 3,2 g Methylcyclohexen gegeben und 2 Minuten geschüttelt. Sodann wurde sofort der ausgefallene hellbraune Komplex abgesaugt,

in Benzol gelöst, filtriert und mit Petroläther wieder ausgefällt. Die Substanz wurde 1 Stunde im Vakuumexsikkator getrocknet und dann analysiert.

3,976 mg Substanz, (umgerechnet)	4,480 mg CO ₂	1,520 mg H ₂ O
(C ₇ H ₁₂ PdCl ₂) _n (273,7) _n	Ber. C 30,75	H 4,28
	Gef. C 30,78	H 4,39

Der Komplex zersetzt sich bei 115° unter Pd-Ausscheidung, löst sich in Benzol und ist unlöslich in Petroläther.

Ausbeute 4,9 g = 60 % d.Th.

Die abgesaugte Lösung, in der wieder etwas Komplex I ausgefallen war, wurde ungefähr 30 Minuten geschüttelt, bis sich die ersten Spuren von Pd zeigten. Sodann wurde mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung mit Sodalösung gewaschen und getrocknet. Das Benzol wurde i.V. vorsichtig abdestilliert. Es blieben wenige gelbe Kristalle zurück, die mit Äther Petroläther gewaschen wurden. Nach einer Stunde im Exsikkator wurde der Komplex II analysiert.

Es ist wichtig, den richtigen Zeitpunkt zum Ausschütteln der Reaktionslösung mit Benzol abzapfen und dann die Aufarbeitung der Benzollösung rasch und schonend vorzunehmen.

3,738 mg Substanz,	4,930 mg CO ₂	1,590 mg H ₂ O
(C ₇ H ₁₁ PdCl) ₂ (474,4)	Ber. C 35,60	H 4,66
	Gef. C 35,99	H 4,76

Der Komplex II zersetzt sich unter Pd-Ausscheidung bei 69°, löst sich gut in Benzol und Methanol, mässig in Äther und Petroläther. Er ist maximal 2 Stunden beständig. Der erhöhte CH-Wert der Analyse ist auf bei der kurzen Trocknungszeit nicht ganz entferntes Lösungsmittel zurückzuführen.

Durchreaktion: keine Carbonylverbindung

Zu der Stammlösung wurden 3,2 g Methylcyclohexen gegeben und 6 Stunden geschüttelt, bis die Lösung farblos und alles PdCl₂ reduziert war. Das ausgefallene Pd wurde abfiltriert und die Lösung mit DNP-Hydrazin-Lösung versetzt. Es entstand keine Fällung.

Durchreaktion: Toluol und Methylcyclohexan

Zu 700 ccm Stammlösung wurden 6 g Methylcyclohexen gegeben und die Lösung über Nacht geschüttelt. Sie war dann farblos. Das Pd wurde abfiltriert und ausgewogen: 5,2 g. - Die abfiltrierte Lösung wurde mit 300 ccm Wasser verdünnt, ausgesalzen und ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde mit Sodalösung gewaschen

und dann getrocknet. Nach vorsichtiger Entfernung des Äthers wurde die restliche Flüssigkeit überdestilliert (Sdp. 99-110°). Im Gaschromatogramm zeigten sich zwei Substanzen neben etwas Lösungsmittel. - Die Gesamtausbeute betrug 2,65 g = 44% d.Th., bezogen auf eingesetztes Methylcyclohexen.

Wie sich durch Vergleichschromatogramme von Toluol und Methylcyclohexan, das durch katalytische Hydrierung von Methylcyclohexen dargestellt wurde, zeigte, enthielt die Flüssigkeit diese beiden Komponenten zu rund 80% (Toluol) und 20% (Methylcyclohexan). Es konnte kein Methylcyclohexen mehr gefunden werden. Die Flüssigkeit wurde nochmals fraktioniert destilliert und dabei das Toluol, wie das Gaschromatogramm zeigte, rein erhalten. Sein IR-Spektrum wurde mit dem von Toluol verglichen. Das Methylcyclohexan konnte wegen der kleinen Menge nicht rein erhalten werden.

Hydrolyse des Komplexes I: Benzol und Methylcyclohexan

3 g Methylcyclohexenkomplex I wurden 5 Stunden mit dest. Wasser geschüttelt. Nach einer Stunde konnte man drei Substanzen beobachten: nicht umgesetzten braunen Komplex, in Wasser gelösten gelben Komplex und bereits ausgeschiedenes Pd. Nach 5 Stunden wurde kurz auf 60° erwärmt, um die Reaktion zu beenden. Die Lösung war farblos und wurde nach dem Erkalten ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde getrocknet, der Äther vorsichtig abdestilliert und die entstandene Substanz in einer Mikrobrücke überdestilliert. Im Destillat wurden gaschromatographisch 92% Toluol und 8% Methylcyclohexan gefunden. - Der bei diesen Versuchen überdestillierte Äther wurde ebenfalls gaschromatographiert. Es zeigte sich, dass nicht zu übersehende Mengen Methylcyclohexan mit dem Äther überdestilliert waren.

XV. Versuche mit n-Penten-1 und n-Hexen-1

Umsetzung mit Penten: Methylpropylketon

Zu der Stammlösung wurden 2,3 g n-Penten-1 gegeben und umgeschüttelt. Es war kein brauner Komplex zu beobachten, sondern es fiel Pd aus. Nach 4 Stunden Schütteln wurde vom Pd abfiltriert und die noch leicht von PdCl₂ gefärbte Lösung nach Verdünnen auf das doppelte Volumen ausgesalzen, ausgeäthert und weiter geschüttelt. Nach zwei Stunden Schütteln wurde die Ätherextraktion wiederholt. In keinem der Extrakte befand sich ein Komplex II.

Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Sodalösung neutralisiert, gewaschen und getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und zurück blieb Methylpropylketon, das als DNP-Hydrazon charakterisiert wurde. Nach Umkristallisieren aus Äthanol zeigte dieses einen Schmelzpunkt von 143° (Lit. 143-144°). Ausbeute 80%.

Umsetzung mit Hexen: Methylbutylketon

Zu der Stammlösung wurden 2,8 g n-Hexen-1 gegeben und die Reaktionslösung 6 Stunden geschüttelt. Dann filtrierte man ab, verdünnte mit dem gleichen Volumen Wasser, sättigte mit Kochsalz und ätherte aus. Der Ätherauszug wurde mit Sodalösung neutralisiert, gewaschen und getrocknet. Nach Abziehen des Äthers verblieb Methylbutylketon, das als DNP-Hydrazon vom Schmp. 106° (Lit. 108°) identifiziert wurde. Ausbeute 75%.

Auch bei dieser Reaktion war weder ein gelber, noch ein brauner Komplex entstanden.

XVI. Analysen der Komplexe

1. Chlor

Die abgewogene Komplexmenge wurde in einen sauberen Schliffkolben (100 ccm) eingefüllt und 10 ccm 0,1n KOH + 10 ccm Wasser zugegeben. Diese Lösung wurde solange am Rückflusskühler gekocht, bis sie vollkommen farblos war. Nach dem Abkühlen wurde vom ausgeschiedenen Pd abfiltriert, ausgewaschen und mit verd. Salpetersäure angesäuert. Das ausgefällte Silberchlorid wurde ausgewogen.

Diese Methode führte nur bei den Komplexen II zu richtigen Resultaten. Die Komplexe I, die an über 10 Beispielen untersucht wurden, lieferten regelmässig Werte, die wesentlich unter den berechneten lagen. Als Ursache hierfür ist vor allem die unter Pd-Bildung verlaufende schnelle Zersetzung zu nennen.

2. Palladium

Der eingewogene Komplex wurde in Königswasser in der Hitze gelöst. Sodann wurde die kalte Lösung auf das fünffache Volumen mit dest. Wasser verdünnt und einige Tropfen Hydrazinhydrat zugegeben. Diese Lösung wurde solange gekocht, bis alles Pd ausgefallen war. Nach dem Erkalten wurde das Pd auf einer Porzellanfritte abgesaugt und bei 200° getrocknet, sodann ausgewogen.

Wie bei den Chlor-Bestimmungen erhielten wir auch bei den Palladium-Analysen nur bei den Komplexen II richtige Werte. Die Werte der Komplexe I lagen durchschnittlich um 5% über den berechneten.

Auch andere Analysenmethoden wurden angewendet (Fällung des Pd^{++} mit Dimethylglyoxim, alkalische Zersetzung der Komplexe zur Pd-Bestimmung, Bestimmung des Chlors in der Parrbombe, Bestimmung des Pd durch thermische Zersetzung der Komplexe); sie führten jedoch meist zu noch schlechteren Ergebnissen.

Über eine gewisse Korrekturmöglichkeit zum Ausgleich der grossen Zersetzlichkeit der Komplexe I bei den CH-Analysen siehe Seite 29.

ANHANG

Orientierende Versuche zur Umsetzung von Acetylenen mit Palladiumchlorid

Angesichts der Versuche mit Olefinen lag es nahe, auch Acetylene in die Umsetzung mit Palladiumchlorid einzubeziehen. Von einigen spärlichen Beobachtungen der Literatur sei kurz berichtet.

H. Erdmann und P. Koethner ¹⁶⁾ leiteten Acetylen in eine wässrige Palladiumchloridlösung ein und bekamen sofort eine hellbraune Fällung und stechenden Aldehydgeruch. Im Jahre 1908 wiederholte O. Makowka ¹⁷⁾ diesen Versuch und erhielt einen braunroten Niederschlag, der sich zersetzte. Die Analysen hatten wechselnde Ergebnisse. Er glaubte, als erste Verbindung $C_4H_4PdCl_2$ erhalten zu haben, die durch Hydrolyse in $C_4H_4PdClOH$ übergeht. Die Alkalischemelze lieferte Buttersäure. - Damit hat dieser Autor zum ersten Male die Bildung von C_4 -Verbindungen aus Acetylen durch die Einwirkung von Palladiumchlorid nachgewiesen. H. C. Longuet-Higgins und L. E. Orgel ¹⁸⁾ halten einen solchen Übergang für möglich, wobei sie an einen energetisch begünstigten Cyclobutadien-Palladiumchlorid-Komplex denken. Die Existenz eines Tetramethylcyclobutadien-Nickelchlorid-Komplexes konnte in der Zwischenzeit durch R. Criegee und G. Schröder ¹⁹⁾ bestätigt werden.

Wir haben das Verhalten von Phenylacetylen, Methylacetylen und Acetylen selbst gegenüber Palladiumchlorid untersucht. Die Ergebnisse sind nur als vorläufig zu bewerten, nachdem sich bald gezeigt hatte, dass die experimentelle Arbeit auf diesem Gebiet äusserst schwierig ist.

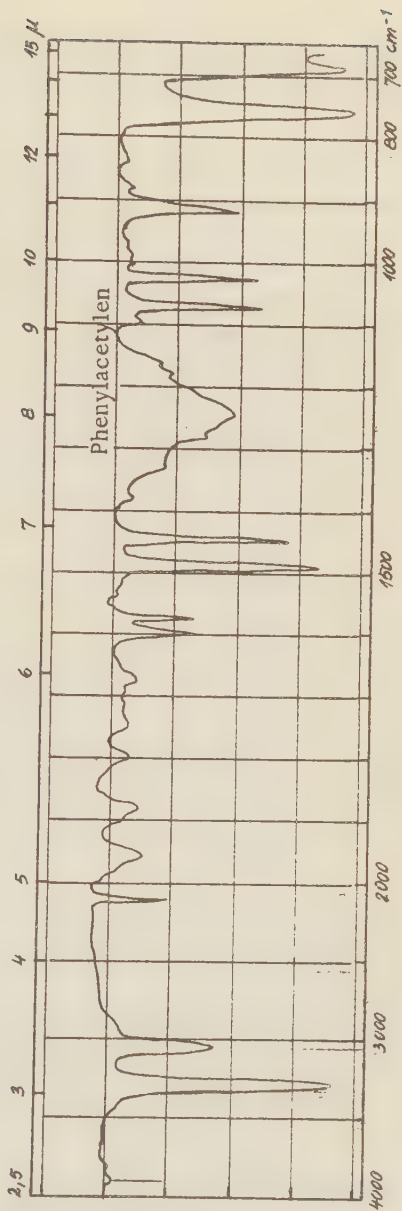
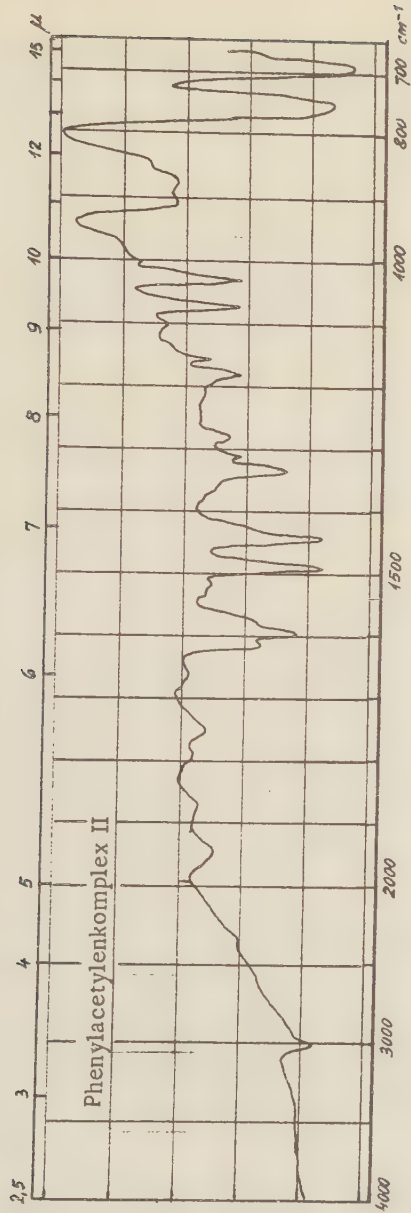
Bei der Umsetzung von Phenylacetylen mit wässriger Palladiumchloridlösung erhielten wir die Komplexe I und II.

Komplex I ist ein vollkommen unlösliches, dunkelbraunes Pulver mit der Summenformel $(C_8H_6OHPdCl)_n$. Weder eine Molekulargewichtsbestimmung noch ein IR-Spektrum waren zu erzielen. Seine Zusammensetzung erinnert an die Komplexe von Chatt und Mitarbeiter ¹⁰⁾, wo bei den Dienen ein Angriff auf eine Doppelbindung stattfand.

Jedenfalls halten wir eine Formulierung wie Makowka ¹⁷⁾ sie vorschlägt (also mit $PdClOH$) nach unseren Erfahrungen für unwahrscheinlich.

Eine Carbonylbildung über den Komplex findet nicht statt. Spuren Acetophenon, die entstanden waren, dürften durch direkte Wasseranlagerung an die Acetylenbindung gebildet worden sein.

Der Phenylacetylenkomplex II, von gelbbrauner Farbe, ist löslich in Benzol und kann mit Petroläther wieder ausgefällt werden. Seine Zusammensetzung



ist $(C_{32}H_{23}PdCl)_n$. Die Werte der Molekulargewichtsbestimmung liegen zwischen denen für $n = 1$ und 2 , so dass man aus Analogiegründen wohl eine dimere Form annehmen darf. (Vergleiche dazu S. 45)

Bei der hydrolytischen oder thermischen Zersetzung der Phenylacetylen-Komplexe I und II, ebenso wie bei der Zerlegung des Komplexes II durch Hydrierung, erhielten wir als Hauptprodukt ein gelbes, amorphes Pulver, das sich in org. Lösungsmitteln mit roter Farbe löste. Die Summenformel dieser Verbindung ist $(C_8H_6)_n$. Auch bei der Darstellung der Komplexe erhielten wir, nach Abtrennung derselben, diese Substanz aus dem Filtrat. Das Molekulargewicht in Benzol liegt bei $n = 6$. Doch ist zu beachten, dass die Abtrennung dieser Verbindung vom Komplex II nur schwer zu erreichen ist und sich dadurch das Molekulargewicht erhöht haben könnte. Ausserdem ist die Bestimmung infolge des hohen Molekulargewichts und der beschränkten Löslichkeit in Benzol ungenau.

Im IR-Spektrum sind keine $C \equiv C$ -Banden festzustellen. Auch eine isolierte $C=C$ -Bindung ist nicht vorhanden.

Die Banden liegen bei (cm^{-1}) : 693 (st), 758 (st), 1030 (s), 1078 (s), 1460 (st), 1505 (st), 1605 (m), 2380 (s), 3080 (m).

Aus Phenylacetylen mit Na_2PdCl_4 in Methanol entsteht nur der Komplex II; die Bildung des sauerstoffhaltigen Komplexes I bleibt aus.

Beim Acetylen und Methylacetylen haben wir sowohl in essigsaurer wie in methanolischer Lösung gearbeitet, dabei aber keine Unterschiede in den Reaktionsprodukten beobachtet. Da die Aufarbeitung der methanolischen Ansätze bequemer verläuft und höhere Pd^{++} -Ionenkonzentrationen erreichbar sind, ist diese Umsetzungsmethode vorzuziehen.

Beim Einleiten von Acetylen in eine abs. methanolische Na_2PdCl_4 -Lösung erhielten wir einen rotbraunen und einen erdbräunlichen Acetylenkomplex (I und II).

Der Acetylenkomplex I ist vollkommen unlöslich. Seine Summenformel liegt zwischen $(CH)_4$ - und $(CH)_6$ - $PdCl_2$. Wir halten es für möglich, dass es sich um einen Cyclobutadien-Palladiumchlorid-Komplex handelt, der mit wenig, ebenfalls fast unlöslichem Komplex II vermischt ist und dadurch höhere CH-Werte zeigt.

Für unsere Annahme, dass sich im Komplex I das Acetylen zu einem cyclischen Kohlenwasserstoff dimerisiert hat, sprechen folgende Gründe:

- 1) Die energetischen Überlegungen von Longuet-Higgins und Orgel¹⁸⁾.
- 2) Bei den Olefin-Palladiumchlorid-Komplexen haben wir noch niemals einen Komplex beobachtet, bei dem zwei Molekeln Kohlenwasserstoff sich um ein Palladiumatom gruppiert hätten.

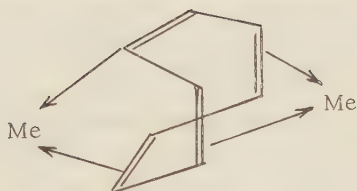
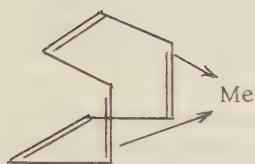
3) Die thermische Zersetzung des Acetylenkomplexes I liefert nahezu ausschließlich Butadien neben wenig Flüssigkeit, in der gaschromatographisch zwei nicht identifizierte Verbindungen erkannt wurden. R. Willstätter und W. von Schmaedel²⁰⁾ nahmen an, dass bei der Zersetzung von Cyclobutadien Acetylen als Spaltprodukt entstehen würde. C. D. Nenitzescu und Mitarbeiter²¹⁾ konnten jedoch bei ihren Versuchen zur Darstellung von Cyclobutadien nur Butadien als Zersetzungsprodukt erhalten. Das Cyclobutadien stabilisiert sich sogleich durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen aus Nachbarmolekülen. Auch R. Criegee und G. Schröder¹⁹⁾ erhielten bei der thermischen Zersetzung ihres Tetramethylcyclobutadien-Nickelchlorid-Komplexes Tetramethylbutadien neben anderen Verbindungen. Nenitzescu sieht im entstandenen Butadien sogar einen Beweis für das Auftreten von Cyclobutadien.

Die Hydrolyse des Acetylen-Komplexes I lieferte ebenso, wenn auch ungleich weniger, Butadien. Die flüssigen Zersetzungsprodukte (8 Hauptstoffe nach gaschromatographischer Analyse) waren auf Grund ihres IR-Spektrums Kohlenwasserstoffe und zwar dürften sie im Bereich C_4 bis C_{10} liegen, geschätzt nach der Reihenfolge im Gaschromatogramm.

4) Der Acetylenkomplex I kann auch hydrierend gespalten werden. Dabei werden drei Mol Wasserstoff benötigt: Ein Mol zur Abtrennung des Palladiumchlorid-Restes, zwei Mol für die beiden Doppelbindungen. Als Reaktionsprodukt entstand nicht Cyclobutan, sondern Cyclooctan. Auch andere Forscherkreise²²⁾ erhielten bei dem Versuch, Cyclobutadien-Derivate darzustellen, Tricyclooctadien-Derivate, die sich in die entsprechenden Cyclooctatetraen-Verbindungen umlagerten. So spricht das Auftreten von Cyclooctan nicht gegen die Annahme eines Cyclobutadien-Komplexes.

Die Analyse des Acetylenkomplexes II kann auf einen Cyclooctatetraen-Palladiumchlorid-Komplex der Zusammensetzung $C_8H_8PdCl_2$ hindeuten. Wie im Versuchsteil mitgeteilt, stimmen die Analysen ganz gut auf $C_7H_7PdCl_2$. Die Erklärung hierfür kann darin liegen, dass entweder noch Komplex I enthalten ist oder eine Beimengung von Palladium oder Palladiumchlorid vorliegt, die nicht entfernt werden können. Wir haben daraufhin aus Cyclooctatetraen und Palladiumchlorid einen ähnlichen braunen Komplex dargestellt, dessen CH-Werte ebenfalls zu niedrig liegen und mit denen des Acetylenkomplexes II innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen.

Nach Abschluss dieser Versuche sind uns einige neue Arbeiten über Cyclooctatetraen-Schwermetall-Komplexe bekannt geworden^{29, 30)}. Danach kann dieser Kohlenwasserstoff mit ein und zwei Molekeln Schwermetallsalz im Sinne der beiden symbolischen Formeln reagieren:

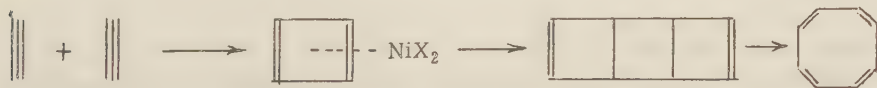


Die Analysendaten unserer Komplexe sprechen dafür, dass es sich um ein jeweils ziemlich konstantes Gemisch dieser beiden Typen handelt. Als weiteres Ergebnis bei den zitierten Arbeiten sei erwähnt, dass solche Polyolefin-Schwermetall-Komplexe monomer sind, im Gegensatz zu den im 1. Teil der Arbeit beschriebenen Monoolefin-Komplexen.

Zur weiteren Untersuchung dieser unlöslichen Komplexe nützten wir eine neu gewonnene Erfahrung aus, dass Hydrazinhydrat unter Palladiumausscheidung reaktiv zersetzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Cyclohexan aufgenommen und UV-spektroskopisch untersucht. Der Komplex aus Cyclooctatetraen lieferte wieder Cyclooctatetraen. Die Zersetzungsprodukte des Acetylenkomplexes II zeigten jedoch ein vollkommen anderes Spektrum, ebenso wie die des Acetylenkomplexes I.

Eine kurze Literaturbetrachtung hilft uns zu folgender Hypothese:

Wie schon erwähnt, entsteht bei den meisten Cyclobutadien-Synthesen ein Tricyclobutadien als erste fassbare Zwischenstufe. Dieses Tricyclobutadien wandelt sich erst bei schärferen Reaktionsbedingungen in ein Cyclooctatetraen um. Longuet-Higgins und Orgel¹⁸⁾ nehmen an, dass die Cyclooctatetraen-Synthese aus Acetylen nach Reppe²³⁾ folgenden Verlauf nimmt:



Ein kürzlich mitgeteiltes Ergebnis von M. Avram, E. Marica, J. Fogany und C. D. Nitzescu^{24, 25)} scheint diese Annahme experimentell zu untermauern.

Wir dürfen also annehmen, dass als Vorprodukt beim Einleiten von Acetylen in eine Palladiumchloridlösung ein Tricyclobutadien oder eine andere, dem

Cyclooctatetraen isomere Verbindung entsteht, die mit Palladiumchlorid den Komplex II bildet. Bei der schonenden reduktiven Zersetzung entsteht dann nicht Cyclooctatetraen, sondern diese Vorstufe, die wir UV-spektroskopisch gefunden haben. Bei unseren aus den Komponenten hergestellten Cyclooctatetraen-Palladiumchlorid-Komplex ist der Ring bereits gegeben, so dass sich bei der Zersetzung wieder Cyclooctatetraen bildet.

Nach Abtrennung der Komplexe I und II isolierten wir aus der Restlösung einen zitronengelben, in Benzol gut löslichen Komplex, der sich beim Versuch, ihn lösungsmittelfrei zu erhalten, unter Palladiumausscheidung sofort zersetzte. In Farbe und Löslichkeit entspricht dieser Komplex den Olefinkomplex-Verbindungen vom Typ II. Wegen seiner extremen Zersetzlichkeit, die nicht einmal eine annähernde Analyse gestattete, war es nicht möglich, ihn näher zu untersuchen.

Auch mit Methylacetylen wurden die gleichen Versuche zur Darstellung der Komplexe unternommen. Wir erhielten zwei Komplexe, deren Analyseergebnisse unter den schon erwähnten Vorbehalten auf die Formeln $C_6H_8PdCl_2$ und $C_{12}H_{16}PdCl_2$ hindeuten.

L. Malatesta, G. Santarella, L. Valarino und F. Zingales ²⁶⁾ haben disubstituierte Acetylene mit "alkoholischer Palladiumchloridlösung" (vielleicht ist Na_2PdCl_4 in Alkohol damit gemeint) umgesetzt. Sie kommen im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen; eine Diskussion über die Zusammensetzung und den Aufbau ihrer Komplexe scheint uns verfrüht, solange keine genauen experimentellen Unterlagen vorliegen.

Übersicht der Komplexe aus Acetylenen und Palladiumchlorid

Komplextyp	Ac_2 ^{†)} - $PdCl_2$	$Ac_2 \cdot PdCl$	$Ac_4 \cdot PdCl_2$	$Ac_4 \cdot PdCl$
Acetylen	+	+ ^{o)}	+	-
Methylacetylen	+	-	+	-
Phenylacetylen	-	-	-	+
Diphenylacetylen ²⁶⁾	+	-	-	-
Phenylmethylacetylen ²⁶⁾	-	+	-	+

^{†)} Acetylderivat, wobei es sich aber nicht um das monomere Alkin, sondern um Dimerisations- oder Tetramerisationsprodukte handelt.

^{o)} Vielleicht gehört die gelbe Komplexverbindung, die neben den Acetylenkomplexen I und II gefunden wurde, in diese Reihe?

I. Versuche mit Phenylacetylen

Komplexe I und II

Zu 176 von Stammlösung wurden 1,7 g Phenylacetylen langsam unter Schütteln zugegeben. Nach 1 Stunde wurde abfiltriert, der Filtervorstand mit Benzol behandelt und der dunkelbraune, in Benzol unlösliche Komplex I abfiltriert, sodann mit Benzol nachgewaschen. Ausbeute 1,2 g. Schmp.: Langsame Zersetzung ab 190°, bildet bei 210° eine schwarze, bläsigte Masse.

3,366 mg Substanz (ungerechnet)	4,540 mg CO ₂	0,866 mg H ₂ O
0,57770 g "	0,23574 g Pd	
0,10486 g "	0,06410 g AgCl	

(C ₈ H ₆ /PdCl) _n (281,2) _n	Ber. C 36,30 H 2,68 Cl 13,60 Pd 40,85 *)
	Gef. C 37,20 H 2,69 Cl 15,11 Pd 40,80

Da der Komplex in allen wg. Lösungsmitteln unlöslich ist, konnte keine Molekulargewichtsbestimmung gemacht werden.

Die abgetrennte Benzollösung wurde mit Petroläther versetzt und ein ausgefallener gelbbrauner Komplex II gewonnen. Er wurde noch zweimal aus Benzol/Petroläther umgefällt.

Ausbeute 2,6 g, Schmp. 180° (Zers.).

4,242 mg Substanz,	10,73 mg CO ₂	1,71 mg H ₂ O
1,00338 g "	0,19653 g Pd	
0,09370 g "	0,02678 g AgCl	

(C ₈ H ₆ /PdCl) _n (343,1) _n	Ber. C 69,03 H 4,10 Cl 6,47 Pd 19,42
	Gef. C 69,03 H 4,51 Cl 7,07 Pd 19,64

Alle Analysen wurden mehrfach durchgeführt und gaben ähnliche Werte. Die kryptischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol lagen zwischen monomerer und dimerer Form.

Darstellung der Verbindung (C₈H₆)_n

Die Stammlösung wurde mit 3,4 g Phenylacetylen 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, sodann wurde überdestilliert und das Destillat mit DNP-Hydrazin-Lösung versetzt. Es konnte wenig Acetophenon (DNP-Hydrazon 148°, Mischschmelzpunkt) nachgewiesen werden. Die nicht überdestillierte Petrolösung einschließlich ausgefallenem Pd wurde nach dem Erkalten abgetrennt. Der Äther wurde

*) Der Leiter des analytischen Laboratoriums des Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mulheim (Ruhr), A. Bernhardt, hat es abgelesen, Sauerstoff in Anwesenheit von Pd zu bestimmen.

abgezogen, es blieb eine rötlichbraune Substanz zurück.

Die gleiche Verbindung wurde auch auf folgendem Weg erhalten:

1 g Phenylacetylenkomplex II wurde mit Hydrazinhydrat verrieben und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nachdem alles Pd ausgefallen war, wurde ausgeäthert. Nach Abzug des Äthers blieb eine blasige, rotbraune Verbindung zurück, die nach dem IR-Spektrum mit der oben erhaltenen identisch ist. Die amorphe Verbindung ist in org. Lösungsmitteln löslich und hat einen Schmp. von 80-85°.

4,293 mg Substanz,	14,66 mg CO ₂	2,38 mg H ₂ O
(C ₈ H ₆) _n (102,1) _n	Ber. C 94,10	H 5,90
	Gef. C 93,19	H 6,20

Obwohl diese Substanz durch Säulenchromatographie an Al₂O₃ gereinigt wurde, liegt der C-Wert ausserhalb der Fehlergrenze. Eine Sauerstoffanalyse ergab 0,59% Sauerstoff. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab Molekulargewichte von 575, 610 und 625.

Thermische Zersetzung des Phenylacetylenkomplexes II

1 g Phenylacetylenkomplex II wurde langsam in einer Destillationsapparatur auf 250° erhitzt. Es schied sich Pd aus. Die schwarze Masse wurde mit Benzol behandelt, das Pd abfiltriert und das Benzol abdestilliert. Zurück blieb eine rotbraune Substanz, die mit Äther aufgenommen wurde; der Äther wurde abgedampft. Der Rückstand war eine blasige, rot-transparente Masse vom Schmp. 83°. Das Produkt kann wegen des gleichen IR-Spektrums mit dem aus dem letzten Versuch erhaltenen als identisch angesehen werden.

Hydrolytische Zersetzung des Phenylacetylenkomplexes I

2 g Phenylacetylenkomplex I wurden einen Tag mit Wasser am Rückfluss gekocht. Danach wurde der Niederschlag zusammen mit ausgefallenem Pd abfiltriert. Dieser Niederschlag wurde mit Äther behandelt und die org. Verbindung damit vom Pd abgetrennt. Der Äther wurde abgedampft, zurück blieb die bereits erwähnte rotgelbe Substanz vom Schmp. 80-85°. 0,45 g.

Umsetzung von Phenylacetylen mit Na₂PdCl₄ in Methanol

In 80 ccm abs. Methanol wurden 5 g Na₂PdCl₄ gelöst und dazu 2,5 g Phenylacetylen gegeben. Die Lösung erwärmte sich bis zum Sieden. Ein karminroter Niederschlag fiel aus, der abfiltriert wurde. Er wurde in Benzol gelöst und mit Petroläther wieder ausgefällt. Ein Teil dieses Niederschlags wurde mit Wasser gekocht, es trat jedoch keine Reaktion ein, die Farbe wurde nur etwas heller.

Ein anderer Teil des Niederschlags wurde mit verd. Ammoniak behandelt, in dem er sich löste. Durch Neutralisation mit Säure fiel die Verbindung mit brauner Farbe wieder aus. Von allen drei Substanzen wurden CH-Analysen gemacht. Es wurden die gleichen Werte wie beim Phenylacetylenkomplex II erhalten.

Hydrierung des Phenylacetylenkomplexes II

1 g Phenylacetylenkomplex II wurde in Benzol gelöst und mit Wasserstoff an einem Pd-Tierkohle-Katalysator hydriert. Nach dem Abfiltrieren wurde die Benzollösung mit Petroläther versetzt, wobei eine gelbe Substanz ausfiel. Ausbeute 0,5 g. Sie hatte die gleiche Zusammensetzung wie die Substanz aus den letzten Versuchen. Die Identität wurde auch durch Vergleich der IR-Spektren bestätigt. Ohne Katalysator verlief die Hydrierung sehr langsam.

II. Versuche mit Methylacetylen

Komplexe I und II

a) Methylacetylen wurde aus Cu-Methylacetylenid mit 28-30proz. Salzsäure entwickelt und eine Stunde in 175 ccm Stammlösung eingeleitet. Es entstand ein dunkelbrauner Niederschlag, der abfiltriert wurde. Er war sehr schwer zu entwässern, unlöslich in Petroläther, etwas löslich in Methanol. Er wurde in diesem Lösungsmittel gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt. Ausbeute 3,8 g.

3,601 mg Substanz, (umgerechnet)			3,660 mg CO ₂		1,360 mg H ₂ O
C ₆ H ₈ PdCl ₂ (257,7)	Ber.	C	27,74	H	4,22
	Gef.	C	28,00	H	3,11

Der grösste Teil der restlichen Lösung wurde überdestilliert und im Destillat mit DNP-Hydrazin wenig Aceton nachgewiesen.

b) In 175 ccm Stammlösung wurde eine Stunde Methylacetylen eingeleitet und der ausgefallene Komplex abfiltriert. Die restliche Lösung enthielt noch PdCl₂; es wurde deshalb weiter Methylacetylen eingeleitet. Nach zweistündigem Schütteln fiel ein rötlichbrauner Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Die Lösung wurde mit Benzol geschüttelt, worin sich noch ein Teil des Komplexes mit roter Farbe löste. In dieser Lösung wurde auch der abfiltrierte Niederschlag gelöst und dann das Benzol abgezogen. Zurück blieb eine rotgelbe Substanz.

2,800 mg Substanz,			4,205 mg CO ₂		1,24 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₆ PdCl ₂ (337,7)	Ber.	C	41,00	H	5,02
	Gef.	C	42,80	H	4,75

III. Versuche mit Acetylen

Komplexe I und II

In eine abs. methanolische Lösung von Na_2PdCl_4 wurde bei Raumtemperatur Acetylen in mässigem Strom eingeleitet. Die Lösung erwärmte sich und es fiel eine rotbraune Verbindung I aus. Nach 15 Min. sank die Reaktionstemperatur wieder, die Reaktion war beendet. Es wurde abfiltriert und das Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Dabei fiel ein erdbrauner Komplex II aus, der ebenfalls abfiltriert wurde. Beide Substanzen waren vollkommen unlöslich und mussten ohne Reinigung zur Analyse gegeben werden. Ihre IR-Spektren waren sehr undeutlich.

Komplex I:

4,029 mg Substanz,	3,800 mg CO_2	0,960 mg H_2O				
0,60545 g "	0,28190 g Pd					
$(\text{CH})_6\text{PdCl}_2$ (255,7)	Ber. C 28,2	H 2,35	Pd 41,60			
$(\text{CH})_4\text{PdCl}_2$ (229,7)	Ber. C 20,9	H 1,75	Pd 46,30			
	Gef. C 25,74	H 2,67	Pd 46,50			

Das Verhältnis C : H ist rund 1 : 1. Die CH-Analysen wurden aus verschiedenen Ansätzen öfters wiederholt. Die C-Werte schwankten um 1%, die H-Werte lagen in der Fehlergrenze.

Die Pd-Analyse wurde folgendermassen ausgeführt: Der Komplex wurde in Königswasser bis zur quantitativen Zerstörung gekocht, die saure Lösung mit Wasser verdünnt und die unlösliche org. Substanz abfiltriert. Die Palladiumsalzlösung wurde mit Hydrazinhydrat unter Kochen reduziert, das Pd mit einem Filtertiegel abfiltriert und bei 200° getrocknet. - Eine Chloranalyse war nicht möglich, da sich der Komplex in Hydrazinhydrat nicht quantitativ zersetzte.

Komplex II:

3,982 mg Substanz,	1,724 mg CO_2	0,960 mg H_2O				
0,40950 g "	0,43070 g AgCl	0,15825 g Pd				
$(\text{CH})_7\text{PdCl}_2$ (268,7)	Ber. C 31,30	H 2,61	Cl 26,50	Pd 39,60		
	Gef. C 31,44	H 2,70	Cl 26,50	Pd 38,80		

Die Chlor- und Palladium-Analyse wurde in einem Arbeitsgang durch Zersetzen mit Hydrazinhydrat (12stündiges Erhitzen) und anschliessende entsprechende Aufarbeitung ausgeführt. Die CH-Analysen wurden öfters ausgeführt; sie lagen innerhalb der Fehlergrenzen.

C-Werte:	31,64	31,44	31,44	29,50	Mittel:	31,00
H-Werte:	2,58	3,39	2,70	3,17	Mittel:	2,96
 (CH) ₈ PdCl ₂ (281,7)						
		Ber.	C	34,10	H	2,85
		Gef.	C	31,00	H	2,96

Die Anwesenheit von Sauerstoff scheidet bei vorstehenden Analysen aus, da sich die Werte der ersten Analyse nahezu auf 100% ergänzen.

Wird der Acetylenkomplex II aus der Reaktionslösung nicht mit Wasser ausgefällt, sondern das Methanol vorsichtig i.V. unter Stickstoff abgezogen, so erhält man, wenn man den Komplex abfiltriert hat, beim vollkommenen Abziehen des Lösungsmittels unter Stickstoff gelbe Krusten, die in warmen Benzol gelöst werden können. Das Benzol wurde von der gelben Lösung i.V. unter Stickstoff wieder abdestilliert und es blieb eine zitronengelbe Verbindung zurück, die sich an der Luft nach wenigen Minuten durch ausgeschiedenes Pd schwarz färbte.

Zersetzung des Acetylenkomplexes I mit Hydrazinhydrat

7,6 g rotbrauner Acetylenkomplex I wurden in 100 ccm Wasser aufgeschlämmt und dazu 8 ccm 30proz. Hydrazinhydrat gegeben. Die Mischung wurde 3 Stunden unter Rückfluss gekocht und das entstandene Gas mit den flüchtigen Anteilen mit einem langsamen Stickstoffstrom in eine Falle, gekühlt mit Tri/CO₂, getrieben. Von dem teils flüssigen, teils gasförmigen Substanzgemisch wurden IR-Spektren hergestellt. Es zeigte sich, dass nur aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe vorhanden waren.

Der Versuch wurde wiederholt und die entstandenen Anteile einer gaschromatischen Analyse unterzogen. Dabei konnten 8 Hauptstoffe und 10 Nebenprodukte getrennt werden, von denen lediglich das Butadien durch eine Vergleichsprobe einwandfrei identifiziert werden konnte.

Darstellung eines Cyclooctatetraen-Palladiumchlorid-Komplexes

Zu 175 ccm Stammlösung wurden bei Raumtemperatur 1,7 g Cyclooctatetraen unter Schütteln gegeben. Nach 2 Min. fiel ein brauner Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Er ist unlöslich in org. Lösungsmitteln, Ausbeute 2,8 g = 65% d.Th.

2,805 mg Substanz,	3,240 mg CO ₂	0,765 mg H ₂ O		
C ₈ H ₈ PdCl ₂ (281,7)	Ber.	C	34,10	H 2,85
	Gef.	C	31,52	H 3,05

Vergleiche dazu die Analysen des Acetylenkomplexes II

Die restliche Lösung wurde mit Benzol extrahiert, es konnte jedoch kein weiterer Komplex, auch keine andere nennenswerte org. Substanz gefunden werden.

UV-spektroskopische Untersuchungen der Zersetzungsprodukte der Komplexe

Einige Spatelspitzen des Cyclooctatetraen-Komplexes wurden in eine 30proz. Hydrazinhydratlösung gegeben und mit UV-reinem Cyclohexan überschichtet. Die Lösung wurde einige Male durchgeschüttelt und nach 20 Min. das Cyclohexan, das sich gelb gefärbt hatte, abdekantiert. Die Lösung wurde mit dest. Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Sodann wurde sie nach dem Verdünnen einer UV-Analyse unterzogen. Es zeigte sich bei 210 m μ eine starke Absorptionsbande (im längerwelligen und sichtbaren Bereich ist nur eine langsam abnehmende Absorption zu vermerken).

Von Cyclooctatetraen in Cyclohexan wurde auch ein UV-Spektrum aufgenommen. Es zeigte sich bei 210 m μ ebenfalls eine starke Absorptionsbande. Die aus dem Cyclooctatetraen-Komplex freigesetzte Verbindung ist also mit letzterer identisch.

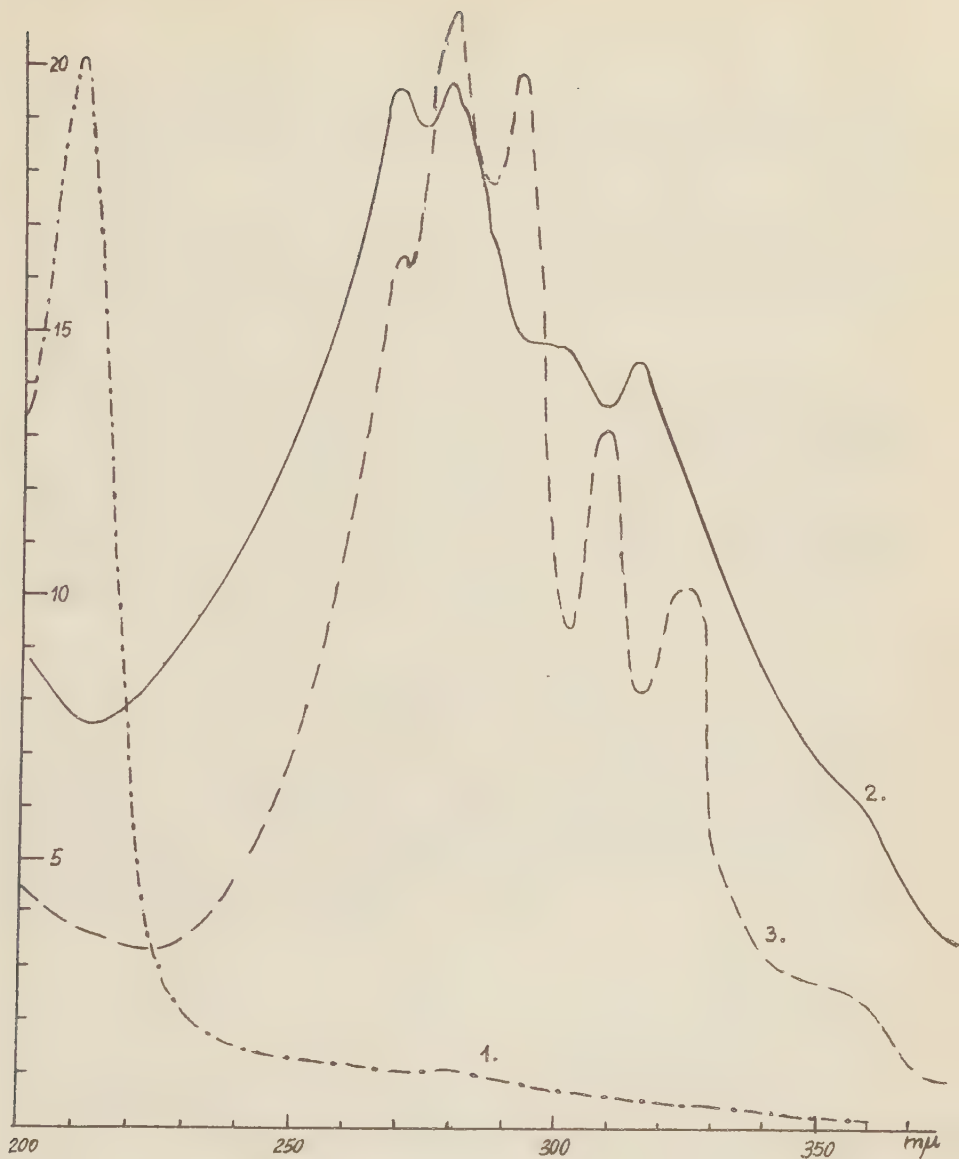
Die Acetylenkomplexe I und II wurden ebenfalls der Zersetzung mit Hydrazin unterworfen und anschliessend die erhaltenen gelben Cyclohexanlösungen UV-spektroskopisch untersucht. Bei beiden Substanzen war jedoch bei 210 m μ ein Minimum, was auf die Abwesenheit von Cyclooctatetraen schliessen lässt. Bei der zweiten Verbindung zeigte sich ein sehr bandenreiches Spektrum.

Die bei einem grösseren Ansatz erhaltene gelbe Cyclohexanlösung wurde in Stickstoffatmosphäre eingeengt, da wir die Anwesenheit von Cyclobutadien vermuteten. Die tiefgelbe Lösung zeigte kein IR-Spektrum, wahrscheinlich werden die Banden vom Lösungsmittel verdeckt.

Hydrierung des Acetylenkomplexes I: Cyclooctan

5g rotbrauner Acetylenkomplex I wurden in 70 ccm Cyclohexan aufgeschlämmt und dazu 0,5g Palladium-Tierkohle-Katalysator (hergestellt nach Gattermann-Wieland) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde in eine Hydrierente eingefüllt und bei Raumtemperatur hydriert.

Min.	ccm H ₂	Min.	ccm H ₂
5	220	85	1376
10	434	100	1406
17	644	115	1426
26	860	130	1432
39	1076	145	1437
64	1292	200	1455



Absorptionsspektren von Cyclohexanlösungen, die aus verschiedenen Komplexen durch Zersetzung mit Hydrazinhydrat erhalten wurden:

1. Cyclooctatetraen-Komplex 2. Acetylenkomplex I
3. Acetylenkomplex II.

Die Extinktionswerte sind beliebig angenommen.

Es wurden verbraucht 1437 ccm H_2 bei 23° und 720 mm Druck. Dies entspricht unter Normalbedingungen 1370 ccm H_2 . Nehmen wir die Formel $(CH=CH)_2PdCl_2$ an, so braucht man zur vollständigen Hydrierung 3 Mol H_2 , für unsere Einwaage 1460 ccm H_2 .

Die Cyclohexanlösung wurde vom Katalysator abfiltriert und das Cyclohexan überdestilliert. Zurück blieb nach IR-Spektrum ein gesättigter Ringkohlenwasserstoff, nach Siedepunkt Cyclooctan. (Sdp. 145°).

Behandlung des Acetylenkomplexes I mit Königswasser

Kocht man den Acetylenkomplex I mit Königswasser und verdünnt anschliessend, so bleibt eine unlösliche org. Substanz zurück, das Pd ist als Palladiumsalz gelöst (siehe Analysenmethoden). Diese org. Substanz ist unlöslich in org. Lösungsmitteln, thermisch sehr stabil und liefert kein IR-Spektrum mit deutlichen Banden. Es scheint eine polymere Substanz zu sein, die einen C-Wert von 35% und einen H-Wert von 2,7% besitzt. Stickstoff ist nur zu 3% vorhanden. Eine nähere Untersuchung dieser Substanz wurde nicht durchgeführt.

Thermische Zersetzung des Acetylenkomplexes I: Butadien

6,5 g Acetylenkomplex I wurden eingewogen und langsam auf 280° gebracht. Die entstandenen Substanzen wurden in einer Falle, gekühlt mit Tri/CO_2 , aufgefangen. Die Falle wurde aufgetaut und das entstandene Gas in eine Gasente übergeführt. Das Gaschromatogramm zeigte, dass es nur aus Butadien bestand. - In der Falle blieb bei Zimmertemperatur noch ein Tropfen Flüssigkeit von der Zersetzungsreaktion, der auch gaschromatographiert wurde. Es handelte sich um zwei nicht bekannte Verbindungen.

Literaturverzeichnis

- 1) Bundespatent, Auslegeschrift 1 061 767 C 14967 IV b/120 vom 23. Juli 1959;
Anmeldetag 7. Juni 1957. 1804
- 2) F. C. Phillips, J. Amer. Chem. Soc. 16, 265 (~~1939~~).
- 3) J. Smidt und Mitarbeiter Angew. Chem. 71, 176 (1959).
- 4) M. S. Kharasch, F. R. Mayo und R. C. Seyler, J. Amer. Chem. Soc. 60, 882 (1938).
- 5) I. L. Kondakov, F. Balas und L. Vit, Chem. Listy, 23, 579 (1929) und 24, 126 (1930); C. A. 24, 3454 (1930).
- 6) M. S. Kharasch und T. A. Ashford, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1733 (1936).
- 7) J. Smidt und W. Hafner, Angew. Chem. 71, 284 (1959).
- 8) R. Hüttel und J. Kratzer, Angew. Chem. 71, 456 (1959).
- 9) R. F. Heck u. D. S. Breslow, J. Amer. Chem. Soc. 82, 750 (1960).
- 10) I. Chatt, L. M. Vallarino und L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. 1957, 2496 und 3413.
- 11) R. P. Linstead, Ann. Rep. Chem. Soc. 33, 307 (1936).
- 12) E. O. Fischer und S. Schreiner, Chem. Ber. 92, 938 (1959).
- 13) Gmelins Handbuch, System-Nr. 65, 289 (1942).
D. Naumann, J. Rill und F. Bezold, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3790 (1909).
- 14) A. Richard, Ann. Chimie (8), 21, 346 (1910).
- 15) N. Zelinsky, I. Schurmann und C. E. Boord, J. Amer. Chem. Soc. 55, 4931 (1933).
- 16) H. Erdmann und P. Koethner, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 2880 (1901).
- 17) O. Makowka, J. Amer. Chem. Soc. 62, 552 (1940).
- 18) H. C. Longuet-Higgins und L. E. Orgel, Z. anorg. Chem. 18, 48 (1898).
- 19) R. Criegee und G. Schröder, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 824 (1908).
- 20) R. Willstätter und W. von Schmaedel, J. Chem. Soc. 1956, 1969.
- 21) M. Avram, C. D. Nenitzescu und M. Maxim, Angew. Chem. 71, 70 (1959) und Liebigs Ann. Chem. 623, 1 (1959).
- 22) Zusammenfassung in "Kleine Kohlenstoff-Ringe" von E. Vogel, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1992 (1905).
- 23) W. Reppe, O. Schlichting und T. Toepel, Chem. Ber. 90, 1857 (1957).
- 24) Zusammenfassung in "Kleine Kohlenstoff-Ringe" von E. Vogel, Angew. Chem. 72, 4 (1960).
- 25) W. Reppe, O. Schlichting und T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).

- 24) M. Avram, E. Marica,
J. Pogany und C. D. Nenitzescu, Angew.Chem. 71, 626(1959).
- 25) M. Avram, E. Marica und
C. D. Nenitzescu, Chem.Ber. 92, 1088(1959).
- 26) L. Malatesta, G. Santarella,
L. Vallarino u. F. Zingales, Angew.Chem. 72, 34(1960).
- 27) F. Hein, Chem.Koordinationslehre S. 401,
Leipzig 1950.
- 28) I. Chatt und L. A. Duncanson, J. Chem.Soc. 1953, 2940
- 29) F. A. Cotton, J. Chem. Soc. 1960, 400.
- 30) R. A. Alexander, N. C. Baenziger,
C. Carpenter u. J. R. Doyle, J. Am. Chem. Soc. 82, 535(1960).

Lebenslauf

Am 28. 3. 1934 wurde ich als Sohn des damaligen Regierungsrates I. Klasse und jetzigen Präsidenten a.D. des Bayrischen Verwaltungsgerichtshofs Dr. J. Kratzer in München geboren. Nach Besuch der ersten vier Volksschulklassen in München, trat ich, da wir infolge der Kriegseinwirkungen unseren Aufenthaltsort nach Chamerau (Bayr. Wald) verlegt hatten, im Jahre 1944 in das Realgymnasium Cham ein. 1952 erhielt ich das Reifezeugnis des Wittelsbacher Realgymnasiums in München. Anschliessend begann ich an der Universität München das Chemiestudium. Im Februar 1959 erhielt ich hier mein Diplom. Bis zum Juni 1960 beschäftigte ich mich mit meiner Dissertationsarbeit und bereite mich z.Zt. auf meine mündliche Promotionsprüfung vor.

